[illegible]lische
[illegible]schrift

[illegible] und Elektronik

[illegible] von Professor Dr. Dr. h. c. P. Debye

[illegible] Berlin-Dahlem

[illegible]

[illegible] August 1944 — 45. Jahrgang

INHALT:

[illegible]

[illegible] HIRZEL IN LEIPZIG

Published by J. W. EDWARDS, *PUBLISHER,* for Foreign Periodicals, Inc., Ann Arbor, Michigan, U.S.A.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 3/4 — 1. Mai 1944 — 45. Jahrgang

Redaktionsschluß für Nr. 5 am 1. April 1943

INHALT:

Abhandlungen:

H. Zeise, Die Gasgleichgewichte (I) $N_2 \rightleftharpoons 2N$, (II) $\frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons NO$ und (III) $NO \rightleftharpoons N + O$, neu berechnet mit neuen Werten für die Dissoziationsenergien von N_2 und NO. S. 53.

H. Schüler und A. Woeldike, Über den Anregungsmechanismus der Fluoreszenz bei organischen Molekülen. S. 61.

G. Schmitz, Der Einfluß der Wandkühlung auf eine wandstabilisierte Bogenentladung. S. 65.

A. Nikuradse und A. Berger, Einwirkung von Gasentladungen auf Öle und Fettsäuren. S. 71.

J. Zahradníček, Ungedämpfte Schwingungen zweier gekoppelter Torsionspendel. S. 81.

H. Greinacher, Anwendung des Impulssatzes auf Kreis- und Wurfbewegung. S. 83.

A. Scheibe und U. Adelsberger, Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich $10^{h}\,40^{min}$ für Januar und Februar 1944. S. 86.

Besprechungen. S. 87.

Nachrichten. S. 89.

Vorankündigungen. S. 90.

ABHANDLUNGEN

Die Gasgleichgewichte (I) $N_2 \rightleftharpoons 2N$, (II) $\frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons NO$ und (III) $NO \rightleftharpoons N + O$, neu berechnet mit neuen Werten für die Dissoziationsenergien von N_2 und NO.

Von H. Zeise

Institut für motorische Arbeitsverfahren und Thermodynamik der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt e. V., Berlin-Adlershof

1. Frühere Berechnungen und vorliegende Messungen

Die im Titel genannten Gasgleichgewichte sind schon vor Jahren bis zu sehr hohen Temperaturen nach der bekannten quantenstatistischen Methode mit Hilfe der spektroskopisch ermittelten Moleküldaten berechnet worden, ausgehend von der Grundgleichung

$$-RT \ln K_p = \Delta G^\circ. \tag{1}$$

Hierin bedeutet ΔG° die algebraische Summe der freien Enthalpien $G^\circ = H^\circ - TS^\circ$ je g-Mol der als ideale Gase bei dem Druck von $P = 1$ Atm. vorausgesetzten Reaktionsteilnehmer (G° ist identisch mit dem thermodynamischen Potential im Sinne von Gibbs und gleich $-\Phi/T$, wo Φ das thermodynamische Potential im Sinne von Planck darstellt); ferner sind H° und S° die auf denselben Standardzustand der Gase je g-Mol bezogenen Enthalpien bzw. Entropien ($H^\circ = E^\circ + PV = E^\circ + RT$, also $G^\circ = E^\circ + PV - TS^\circ = F^\circ + PV$, wo F° die freie Energie darstellt). Die (innere) Energie E°, Enthalpie H°, freie Energie F° und freie Enthalpie G° werden gewöhnlich nicht absolut, sondern relativ zur Nullpunktsenergie berechnet ($E_0^\circ = H_0^\circ$ im Standardzustand), so daß die statistisch-spektroskopische Berechnung die Werte von $G^\circ - E_0^\circ$, $E^\circ - E_0^\circ$ usw. liefert (bei gegebener absoluter Temperatur T). Daher ist die obige Beziehung (1) umzuformen in

$$-RT \ln K_p = \Delta\,(G^\circ - E_0^\circ) + \Delta E_0^\circ$$

oder

$$-4{,}5746 \log K_p = \Delta\left(\frac{G^\circ - E_0^\circ}{T}\right) + \frac{\Delta E_0^\circ}{T}. \tag{1'}$$

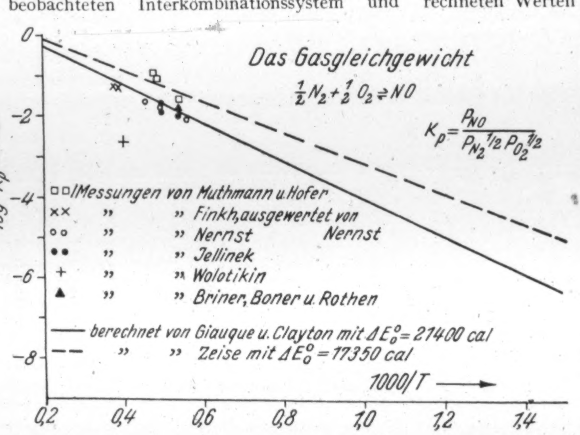
Für eine gegebene Reaktion bedeutet dann ΔE_0° die Reaktionsenergie der im Standardzustand gedachten Teilnehmer bei $T = 0^\circ$ K, die *positiv* gerechnet wird, wenn sie einer Energiezufuhr von außen in das System entspricht, so daß sie also mit umgekehrtem Vorzeichen der „Wärmetönung" bei $T = 0^\circ$ K gleich ist ($\Delta E_0^\circ = -Q_0$). Je nachdem, ob die Reaktion bei konstantem Volumen oder konstantem Druck und jeweils gegebener Temperatur T verläuft, gilt $\Delta E_T^\circ = -Q_{V,T}$ bzw. $\Delta H_T^\circ = -Q_{P,T}$. Bei der quantenstatistischen Berechnung wird gewöhnlich gleich der Wert von $(G^\circ - E_0^\circ)/T$ angegeben, der dann unmittelbar in Gleichung (1') eingesetzt werden kann. – Die in Gleichung (1) und (1') auftretende Reaktionsenergie ist für einfache Moleküle ebenfalls auf spektroskopischem Wege erhalten worden; in vielen anderen Fällen hat sich aber bisher die Zuhilfenahme von thermochemischen Daten (Bildungswärmen, Hydrierungswärmen usw.) als notwendig erwiesen.

Auf diesem Wege, dessen einzelne Phasen an anderer Stelle eingehend vom Verfasser[1]) referiert …

1) H. Zeise, Sammelreferat über Spektralphysik und Thermodynamik. Zeitschr. f. Elektrochem. **39**, 758, 895, 1933; **40**, 662, 885, 1934; **47**, 380, 595, 694, 1941; **48**, 425, 476, 703, 1942.

Published by J. W. EDWARDS, PUBLISHER, for Foreign Periodicals, Inc., Ann Arbor, Michigan, U.S.A.

riert worden sind, haben bereits Giauque und Clayton[2]) die Gleichgewichte (I) und (II) im Temperaturbereiche $T = 298{,}1$ bis 5000° K berechnet. Bei (I) benutzten jene Autoren die von Lozier[3]) nach der Elektronenstoßmethode erhaltene Dissoziationsenergie $D_0(N_2)$ im praktisch tiefsten (halbquantigen) Schwingungszustand von N_2, die gleich $\Delta E_\circ^\circ$ (I) ist, und zwar den Wert $D_0 = 7{,}90$ eV $= 182{,}0$ kcal/g-Mol. Lozier hatte D_0-Werte zwischen 9,79 und 5,76 eV erhalten, die sich von dem D-Wert für den Vorgang $N_2^+ \rightarrow N + N^+$ ableiten und auf verschiedene Anregungszustände der Produkte beziehen; nur die Werte 7,90 und 7,42 eV kamen nach Lozier für $D_0(N_2)$ in Betracht. Aus einem von Kaplan[4]) beobachteten Interkombinationssystem und



eigenen Beobachtungen von Prädissoziationsstellen im Spektrum von N_2 haben Herzberg und Sponer[5]) den etwas kleineren Wert $D_0(N_2) = 7{,}34$ eV $= 169{,}2$ kcal/g-Mol abgeleitet. Mit diesem Werte sind die log K_p-Werte für (I) von Giauque und Clayton vom Verfasser in seiner Tabelle der Gasgleichgewichte[6]) umgerechnet worden. Später hat Herzberg[7]) aus weiteren Beobachtungen über die Prädissoziationsstellen die Werte $D_0(N_2) = 7{,}383$ oder 6,192 eV abgeleitet und den ersten als den viel wahrscheinlicheren bezeichnet. Von Gaydon und Penney[8]) ist dagegen kürzlich der sehr hohe Wert $D(N_2) \approx 9$ eV $= 207$ kcal/g-Mol bei einer Diskussion des D-Wertes für CO geschätzt worden; dieser hohe Wert für $D(N_2)$ erscheint als völlig unannehmbar.

Bei dem Gleichgewicht (II) $\frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons NO$ haben Giauque und Clayton die von Thomsen bzw. Berthelot für $t = 15°$ C thermochemisch bestimmte Bildungswärme $\Delta H_p = 21550$ bzw. 21575 cal/g-Mol zugrunde gelegt und nach der Beziehung

$$\Delta E_\circ^\circ = \Delta H_T^\circ - \Delta(H_T^\circ - E_\circ^\circ) \quad (2)$$

mit den ebenfalls statistisch-spektroskopisch berechneten Werten von $H_T^\circ - E_\circ^\circ$ auf $T = 0°$ K umgerechnet, wobei sich $\Delta E_\circ^\circ$ (II) $= 21400$ cal/g-Mol ergab. Außerdem haben Giauque und Clayton $\Delta E_\circ^\circ$ (II) auch durch Umkehrung der Beziehung (1') aus den von Nernst u. a. gemessenen Werten der Gleichgewichtskonstanten jener NO-Bildung und den statistisch-spektroskopisch berechneten Werten von $(G^\circ - E_\circ^\circ)/T$ ermittelt, wobei sich $\Delta E_\circ^\circ$-Werte zwischen 22110 und 23190 cal/g-Mol ergaben. Giauque und Clayton haben den etwas kleineren thermochemischen Wert bevorzugt. Dagegen hat der Verfasser in seiner erwähnten Landolt-Börnstein-Tabelle die log K_p-Werte jener Autoren mit dem etwas höheren Werte $\Delta E_\circ^\circ = 22100$ cal/g-Mol umgerechnet. Natürlich sind die Ergebnisse nur wenig voneinander verschieden. Ferner sind sie, wie es zunächst scheint, in Übereinstimmung mit den bekannten K_p-Messungen (siehe die beigefügte Abbildung, in der die Meßwerte und die mit $\Delta E_\circ^\circ = 21400$ cal berechneten theoretischen Werte als ausgezogene Gerade eingetragen sind; auf die gestrichelt eingezeichnete Gerade werden wir unten zurückkommen). Die K_p-Messungen erstrecken sich auf einen Temperaturbereich von $T = 1811$ bis 2675° K. – Bevor wir näher auf sie eingehen, sei bemerkt, daß Schmidt[9]) bei systematischen Vergleichen zwischen den einerseits aus kalorimetrischen Daten und andererseits aus spektroskopisch-

2) W. F. Giauque und J. O. Clayton, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4875, 1933.

3) W. W. Lozier, Phys. Rev. (2) **45**, 840, 1934.

4) J. Kaplan, Phys. Rev. (2) **45**, 898, 1934 ($D_0 = 7{,}4$ eV).

5) G. Herzberg und H. Sponer, Zeitschr. phys. Chem. (B) **26**, 1, 1934.

6) Landolt-Börnstein, 3. Erg.-Bd., 3. Teil, S. 2614.

7) G. Herzberg, Molekülspektren und Molekülstruktur I, Dresden und Leipzig 1939, S. 326/328.

8) A. G. Gaydon und W. G. Penney, Nature (London) **150**, 406, 1942.

9) F. A. F. Schmidt, Forschg. Ing.-Wesens **8**, 91, 1937.

statistischen Daten ermittelten Gleichgewichtskonstanten K_c für die Reaktion[10]) $N_2+O_2=2NO$ im Gegensatz zu anderen ebenso behandelten Gasgleichgewichten eine Übereinstimmung nur zwischen den kalorimetrisch bestimmten log K_c-Werten und den Messungen von Nernst feststellte, während die spektroskopisch-statistischen Werte eine merklich tiefer liegende Kurve ergaben. Eine ähnliche Abweichung fand Schmidt auch zwischen den auf beiden Wegen in einem großen Temperaturbereich ermittelten Entropiewerten des *NO*-Gases. Zur Erklärung dieser Abweichungen verwies Schmidt lediglich auf die im Sammelreferat des Verfassers[11]) aufgeführten Deutungsmöglichkeiten, die wir hier kurz wiedergeben wollen: Nach Johnston und Giauque[12]) soll die Differenz zwischen den statistisch bzw. kalorimetrisch gefundenen Entropiewerten S(stat.)$-S$(kalor.)$= 0{,}72 \pm 0{,}1$ cal/g-Mol Grad bei $T = 121{,}4°$ K (Siedepunkt bei 1 Atm.) wegen ihrer angenäherten Übereinstimmung mit dem Werte $^1/_2\, R \ln 2 = 0{,}69$ auf der Existenz von zwei gleich häufigen polymerisierten Isomeren $(NO)_2$ in der flüssigen und festen Phase beruhen, so daß letztere eine feste Lösung darstellen würde, die je g-Mol $(NO)_2$ eine zusätzliche Entropie (Mischungsentropie) vom Betrage $R \ln 2$, also je g-Mol *NO* vom Betrage $^1/_2\, R \ln 2$ besitzen müßte. Diese Interpretation haben auch Fowler und Sterne[13]) übernommen. Fowler[14]) sieht diese Interpretation nicht als zwingend, sondern als ausreichend an; er schreibt jedoch jene Entropiedifferenz dem statistischen Gewicht 2 des Elektronenzustands der im Kristall allein vorhanden gedachten Doppelmoleküle zu. Dagegen hat Clusius[15]) jene Differenz ähnlich wie bei *CO* als „Nullpunktsentropie" aufgefaßt und darin eine Abweichung vom dritten Hauptsatz gesehen[16]). Fowler und Guggenheim[17]) behalten zwar die Annahme der Existenz von Doppelmolekülen von der Form $\begin{smallmatrix} NO \\ ON \end{smallmatrix}$ im Kristall bei, bringen aber die Entropiedifferenz in Zusammenhang mit den beiden energetisch sehr wenig verschiedenen Orientierungsmöglichkeiten dieser Doppelmoleküle parallel bzw. antiparallel zu einer gegebenen Richtung im Kristall; durch eine vollkommene „Orientierungsunordnung" dieser Art (gleichviel Doppelmoleküle in der einen und in der entgegengesetzten Richtung orientiert) würde eine zusätzliche Entropie vom Betrage $^1/_2\, R \ln 2$ je g-Mol *NO* bedingt sein, und zwar noch bei $T = 0°$ K, wenn die Feldkräfte nicht ausreichen, um bei der Annäherung an den absoluten Nullpunkt die Doppelmoleküle mit der etwas energiereicheren Orientierung in die energieärmere Orientierung umzudrehen. Diese Version der ursprünglichen Interpretation von Johnston und Giauque läuft also auf die von Clusius vertretene Auffassung als „Nullpunktsentropie" infolge einer „eingefrorenen" Orientierungsunordnung hinaus. Schließlich sei auch auf die Überlegungen von Johnston und Chapman (Zitat am Ende dieses Abschnittes) hingewiesen, die im Sammelreferat (Zitat 11) wiedergegeben sind. — Wie immer auch die Deutung jener Entropiedifferenz sein möge[18]), so erkennt man doch leicht, daß einem Anteil vom Betrage $^1/_2\, R \ln 2 = 0{,}69$ im Werte von $(G° - E_0°)/T$ für 1 g-Mol *NO*-Gas gemäß Gleichung (1′) ein viel kleinerer Anteil im Werte von $\log K_p$ entspricht, nämlich ein Anteil vom Betrage $0{,}69/4{,}575 = 0{,}15$, so daß sich jene Abweichung in den Werten von $\log K_p$ praktisch nicht bemerkbar macht, wie schon Schmidt (l. c.) hinsichtlich des Gleichgewichts (II) und anderer Gleichgewichte festgestellt hat (man beachte die Streuung der Meßpunkte in der graphischen Darstellung). Dies wird noch klarer, wenn wir die Fehlermöglichkeiten bei den *Messungen* der Gleichgewichtskonstanten näher betrachten:

Muthmann und Hofer[19]) haben die *NO*-

10) Im vorliegenden Falle ist $K_c = K_p^2$, wo K_c in Konzentrationen ausgedrückt ist, während sich unser K_p auf die Bildung von 1 g-Mol *NO* bezieht.

11) H. Zeise, Zeitschr. f. Elektrochem. **39**, 902/903, 1933.

12) H. L. Johnston und W. F. Giauque, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 3194, 1929.

13) R. H. Fowler und E. T. Sterne, Rev. modern Physics **4**, 636, 1932.

14) R. H. Fowler, Statistical Mechanics, 2. Aufl., Cambridge 1936, S. 221, 225, 231, 233, 234.

15) K. Clusius, Nature **130**, 775, 1932; Zeitschr. f. Elektrochem. **39**, 598, 1933.

16) Bei *CO* ist erstmals von Clusius und Teske [Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **6**, 135, 1929] die Differenz S(stat.) $-$ S(calor.) $= 1{,}1$ bei $T = 81{,}6°$ K gefunden und später von Clayton und Giauque (Journ. amer. chem. Soc. **54**, 2610, 1932) bestätigt sowie als „Orientierungsunordnung" betrachtet worden. Clusius hat diese Interpretation dann (Zitat 16) verallgemeinert.

17) R. H. Fowler und E. A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics, Cambridge 1939, S. 205.

18) Jene Unsicherheit beruht letzten Endes auf der Unmöglichkeit, die Wärmekapazität bis hinreichend nahe an $T = 0°$ K wirklich exakt zu erfassen, d. h. so zu messen, daß in jedem Augenblick das der betreffenden Temperatur entsprechende Verteilungsgleichgewicht auf die verschiedenen, energetisch nur wenig abweichenden Zustände im Kristall eingestellt ist. Dann liegt aber nach F. Simon (Ergebn. exakt. Naturwiss. **9**, 231, 247, 1930) ein thermodynamisch unbestimmtes System vor, auf das der zweite und dritte Hauptsatz überhaupt nicht anwendbar sind.

19) W. Muthmann und H. Hofer, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 438, 1903.

Bildung in einem in Luft brennenden elektrischen Flammenbogen untersucht, aber die dortigen Temperaturen nicht direkt gemessen, sondern indirekt aus der CO_2-Dissoziation geschätzt, und zwar auf Grund der von Le Chatelier hierfür angegebenen Temperaturabhängigkeit. Finckh[20]) hat die Methode der Knallgasexplosion von Bunsen angewendet; seine Messungen sind von Nernst[21]) ausgewertet worden, wobei die Temperaturen ebenfalls indirekt geschätzt wurden, und zwar auf Grund der Druckmessungen von Langen (1903). Nernsts eigene Messungen beruhen auf zwei verschiedenen Methoden, von denen die erste im Durchleiten des N_2/O_2-Gemisches durch einen elektrisch geheizten Iridiumofen und Einfrieren des Gleichgewichts durch schnelle Abkühlung der aus dem Ofen kommenden Gase bestand[22]), während bei der zweiten Methode die Bildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeiten des NO bestimmt und gleichgesetzt wurden. Von Jellinek[23]) ist ebenfalls die zweite Methode von Nernst benutzt worden. Wolokitin[24]) hat ein Gemisch aus N_2, O_2 und H_2 verbrennen lassen und als maximalen Bildungsgrad des NO bei $T = 2268°\,K$ den Wert 1,05 Proz. angegeben, woraus sich ein sehr kleiner K_p-Wert berechnet; jene Temperaturangabe geht vermutlich auf Pier[25]) zurück, der die Explosionsmethode zum Zwecke der Bestimmung von mittleren spezifischen Wärmen von Gasen bei hohen Temperaturen sehr verbessert hat[26]). Schließlich haben Briner, Boner und Rothen[27]) in Anlehnung an die erste Methode von Nernst eine Luftmenge in einem Rohr aus Quarz oder Pythagorasmasse 10 Minuten lang erhitzt und die Gase dann schnell durch eine gekühlte Kapillare abgesaugt.

Die halbtheoretischen Werte von Giauque und Clayton lassen sich durch die Näherungsformel

$$\log K_p\,(\text{II}) = -\frac{4728}{T} + 0{,}669 \qquad \left(K_p = \frac{p_{NO}}{p_{N_2}^{1/2}\, p_{O_2}^{1/2}}\right)$$

innerhalb von $\pm$ 0,003 wiedergeben und interpolieren. Nernst[28]) hat mit älteren (bei relativ niedrigen Temperaturen ermittelten) Werten der spezifischen Wärmen der Gase die zur Extrapolation benutzte Näherungsformel

$$\log K_p = -\frac{4726}{T} + 0{,}5442$$

aufgestellt, aber irrtümlich die additive Konstante zu 0,326 angegeben; der oben eingesetzte Wert stammt von Haber und König[29]). An anderer Stelle hat dann Haber[30]) die nur wenig abweichende Näherungsformel

$$\log K_p = -\frac{4730}{T} + 0{,}537$$

aufgestellt. Mit jenen Formeln haben Nernst bzw. Haber und König dann die nicht direkt gemessenen Temperaturen geschätzt und den gemessenen K_p-Werten zugeordnet. Von Wolokitin ist die Konstante in jener Formel von Nernst in 0,407 abgeändert und damit eine angenäherte Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Finckh sowie Pier erhalten worden.

Der fragwürdigste Punkt bei allen diesen schwierigen K_p-Messungen ist offensichtlich die Temperaturbestimmung oder -zuordnung. Die von den verschiedenen Autoren zur Überwindung dieser Schwierigkeit eingeschlagenen Wege sind sämtlich ziemlich unsicher. Dies gilt auch für die Verwendung der Explosionsmethode, wozu wir einige Worte sagen müssen: Auf einige zumindest strittige Fragen bei der Beurteilung der Ergebnisse dieser Methode hat kürzlich z. B. schon Eucken (l. c.) hingewiesen[31]). Vor allem handelt es sich um die unsicheren Einflüsse der Wärmeverluste, ferner der Einstellung der statistischen Gleichverteilung der Energie bei der explosiven Verbrennung und – vermutlich

20) Finckh, Zeitschr. anorg. Chem. **45**, 116, 120, 1905.

21) W. Nernst, Zeitschr. anorg. Chem. **45**, 126, 1905; **49**, 213, 1906.

22) Vgl. hierzu den Rückblick von H. v. Wartenberg im Nernst-Gedenkheft der Naturwiss. **31**, 307, 1943.

23) K. Jellinek, Zeitschr. anorg. Chem. **49**, 229, 1906.

24) Wolokitin, Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 825, 1910.

25) M. Pier, Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 596, 1909; **16**, 897, 1910.

26) Vgl. hierzu den Rückblick von A. Eucken im zitierten Nernst-Gedenkheft, S. 414.

27) E. Briner, J. Boner und A. Rothen, Helv. Chim. Acta **9**, 634, 1926. Ferner haben Haber und Coates (Zeitschr. f. phys. Chem. **69**, 337, 1909) auch die NO-Bildung bei der Verbrennung von CO in N_2-O_2-Gemischen untersucht; wegen der Unsicherheit ihrer Temperaturangaben lassen wir aber ihre Ergebnisse beiseite.

28) W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 528, 1906.

29) F. Haber und A. König, Zeitschr. phys. Chem. **68**, 726, 731, 1910.

30) F. Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen, S. 89.

31) Da außerdem in neuerer Zeit viele und sehr genaue Werte der Wärmekapazität von Gasen aus spektroskopischen Daten statistisch berechnet worden sind, haben E. F. Fiock (Trans. Amer. Soc. mechan. Eng. **49**, 332, 1941) und A. Eucken (l. c.) vorgeschlagen, die Explosionsmethode nicht mehr zu Messungen jener Größe, sondern zu Untersuchungen des Verbrennungsvorgangs selbst zu verwenden.

hiermit zusammenhängend – auch der Größe des Bombenvolumens. Daß die Wärmeverluste durch kleine Zusätze von Wasserdampf kleiner gemacht werden können und dann unter Umständen zu vernachlässigen sind, haben schon Wohl und v. Elbe[32]) bei Explosionsversuchen festgestellt. Hierbei haben sie die Wärmeverluste durch Strahlung im Auge gehabt. Daß aber auch die Wärmeleitung und deren Beeinflussung durch die Turbulenz der Verbrennungsgase dabei eine merkliche Rolle spielen dürfte, hat David[33]) aus dem Verlauf der Druck-Zeit-Kurven und der Zeitabhängigkeit der Verluste bei solchen explosionsartigen Verbrennungen in kugelförmigen Bomben mit zentraler elektrischer Zündung gefolgert; hierbei zeigte sich auch, daß die Wärmeverluste durch Leitung zwischen den heißen Verbrennungsgasen und der Gefäßwand unmittelbar nach der Zündung mit der 5. Potenz der Temperaturdifferenz zwischen den heißen Gasen und einem an der Wand angebrachten Silbernetz variierten, daß sie aber ein wenig später der 4. Potenz, dann der 3. Potenz usw. entsprachen, um allmählich auf die 1. Potenz zurückzugehen. Obwohl es sich hierbei nicht um N_2-O_2-Ausgangsgemische, sondern um Methan-Luft-Gemische handelte, so zeigen diese Angaben doch, daß mit der üblichen Proportionalität zwischen dem Wärmeverlust und der 1. Potenz der Temperaturdifferenz unter Umständen ein grober Fehler begangen werden kann[34]). – Auch bei sorgfältiger Berücksichtigung der Wärmeverluste und Dissoziationen ergeben sich die durch Thermoelemente gemessenen Temperaturen der heißen Flammengase bei der explosionsartigen Verbrennung in Bomben oft um mehrere hundert Grade kleiner als die berechneten Temperaturen. Analog kann auch der gemessene Explosionsdruck trotz Berücksichtigung der Verluste erheblich von dem idealen Druck abweichen, und zwar nach Lewis und v. Elbe[35]) im positiven Sinne (Deutungsversuch durch die Annahme einer Anregungsverzögerung der inneren Freiheitsgrade der Moleküle zugunsten eines vorübergehenden Überschusses an Translationsenergie), dagegen nach David[36]) im negativen Sinne (Deutungsversuch durch die Annahme einer „latenten" Energie in den mehratomigen Molekülen infolge einer vorübergehend bevorzugten Anregung von inneren Freiheitsgraden auf Kosten der Translationsenergie). Während nach David die relativ langlebige „latente" Energie wesentlich eine elektronische Anregungsenergie sein soll, sprechen nach Gaydon[37]) viele Beobachtungen und Überlegungen für eine anomal hohe Schwingungsenergie, und zwar in den bei der Verbrennung frisch gebildeten CO_2-Molekülen. Ob und in welchem Umfange diese Erscheinungen auch bei den Explosionsversuchen über die NO-Bildung in Betracht kommen, läßt sich nicht ohne weiteres sagen. Jedoch könnten sie sehr wohl bei der NO-Bildung durch elektrische Entladungen auftreten; denn die spektroskopischen Untersuchungen der NO-Bildung in Glimmentladungen von Holtz und Müller[38]) haben gezeigt, daß neben angeregten oder ionisierten zweiatomigen Molekülen hier noch NO_2-Moleküle und wahrscheinlich (intermediär) auch N_2O-Moleküle auftreten; diese könnten ihrerseits vorübergehend (für relativ lange Zeiten) in anomalen Anregungszuständen existieren, analog wie CO_2 nach David bzw. Gaydon.

Bei den K_p-Messungen im elektrischen Flammenbogen oder im elektrisch geheizten Rohr kommen als mögliche Fehlerquellen noch in Betracht (a) eine unvollständige Einstellung des Gleichgewichts, (b) eine Verschiebung des Gleichgewichts trotz schneller Abkühlung, (c) eine unvollständige Erfassung und Berücksichtigung der Reaktionsprodukte und (d) eine Vernachlässigung des Druckeinflusses auf die NO-Ausbeute. Daß letzterer vorhanden ist, und zwar im Sinne einer Erhöhung der Ausbeute bei Verminderung des Drucks, haben schon Haber und König[39]) sowie später Collins und Tartar[40]),

32) E. Wohl und G. v. Elbe, Zeitschr. phys. Chem. (B) **5**, 241, 1929.

33) W. T. David, Engineer 1940, S. 250.

34) Vgl. hierzu auch die Beobachtungen von Bone, Newitt und Townend, Gaseous Combustion et high Pressures, London 1929, S. 172, über die Abkühlungsgeschwindigkeit der Verbrennungsgase bei Explosionen unter hohen Drücken (bei 150 Atm. Anfangsdruck) sowie die Berechnungen der Wärmeverluste bei Explosionen in Bomben von H. Pfriem, Forschg. Ing.-Wesens (A) **13**, 150, 1942.

35) B. Lewis und G. v. Elbe, Combustion, Flames and Explosions of Gases, Cambridge 1938, S. 301ff., 308, 324; Chem. Rev. **21**, 413, 1937 und andere Arbeiten, in denen jene Autoren im wesentlichen gegen David polemisieren; nähere Angaben hierüber findet man bei Zeise, Zeitschr. f. Elektrochem. **47**, 172, 1941.

36) Zusammenfassende Berichte bei W. T. David, Engineer 1941, S. 168; David, Leah und Pugh, Phil. Mag. a. Journ. Sci. **31**, 156, 1941, sowie andere Veröffentlichungen, die teilweise eine Kontroverse gegen Lewis und v. Elbe oder gegen Gaydon darstellen (s. auch die frühere kritische Stellungnahme von Zeise, l. c.).

37) A. G. Gaydon, Proc. Roy. Soc. (London) (A) **176**, 505, 1940; **178**, 61, 1941; Nature (London) **150**, 481, 1942; vgl. hierzu W. T. David, Nature (London) **150**, 320, 1942.

38) W. Holtz und R. Müller, Ann. Physik (5) **34**, 489, 1939.

39) Haber und König, Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 724, 1907.

40) Collins und Tartar, Journ. physic. Chem. **39**, 595, 1926.

Briner und Mitarbeiter sowie Mochtalov[41]) beobachtet; letzterer spricht von einer linearen Abhängigkeit vom Druck. Außerdem spielen nach diesen Autoren auch die relativen Konzentrationen der Ausgangsgase sowie das Elektrodenmaterial (Mochtalov, 1938; Briner, 1941) und die Entladungsfrequenz (Briner, 1941) eine Rolle. Durch eine Verknüpfung der verschiedenen fördernden Maßnahmen (Alkalizusätze in den *Cu*-Elektroden, Zirkulation des Gasgemisches unter vermindertem Druck, Erhöhung der Frequenz des Wechselstroms) hat Briner[42]) viel höhere Ausbeuten erhalten, als sie früher erreicht worden sind. Gleichzeitige spektroskopische Beobachtungen von Briner ließen auf eine Begünstigung der Anregung und Ionisation der Gase bei hohen Frequenzen schließen. – Daß endlich auch die exotherme Bildung von *NO* aus den *Atomen* bzw. der umgekehrte Vorgang, die energieverbrauchende Dissoziation des *NO* in die *Atome*, bei der *NO*-Bildung aus *molekularem* Stickstoff und Sauerstoff berücksichtigt werden müßte, haben schon Briner und Susz[43]) erkannt; das Gleichgewicht der exothermen *NO*-Bildung aus den *Atomen* wird mit steigender Temperatur im Gegensatz zu der endothermen Bildung aus den *Molekülen* N_2 und O_2 immer stärker zurückgedrängt werden, so daß bei einer bestimmten Temperatur eine maximale *NO*-Ausbeute zu erwarten ist. Die zu erwartenden *NO*-Ausbeuten wurden von diesen Autoren mit den seinerzeit als richtig angesehenen Dissoziationsenergien bzw. Reaktionswärmen bei verschiedenen Temperaturen (bis 4000° K) für gewöhnliche Luft und für äquimolekulare N_2-O_2-Gemische berechnet; die Rechnungen ergaben eine maximale *NO*-Konzentration von 4,7 bzw. 5,9 Proz. bei $T = 3500°$ K und $P = 1$ Atm. Die dabei verwendeten (der Literatur entnommenen) Gleichgewichtskonstanten der Teilreaktionen, zu denen auch die Dissoziation von N_2 und O_2 gehört, entsprachen den Dissoziationsenergien $D(N_2) = 169$, $D(O_2) = 117$[44]), $D(\text{II}) = -21{,}6$ und $D(\text{III}) = 121$ kcal/g-Mol.

Das letzte Gleichgewicht (III) ist erstmals von Johnston und Chapman[45]) quantenstatistisch berechnet worden, und zwar mit den theoretischen Werten von $(G° - E_0^\circ)/T$ für *NO* und *N*, die sie selbst mit den bekannten spektroskopischen Daten ermittelt haben[46]), sowie mit den $(G° - E_0^\circ)/T$-Werten für *O*-Atome von Johnston und Walker[47]) und dem Werte $\Delta E_0^\circ(\text{III}) = D_0(NO) = 142 \pm 10$ kcal/g-Mol, den Mulliken[48]) vor langer Zeit geschätzt hatte. Herzberg gibt in seinem zitierten Buche (S. 339) den erheblich kleineren Wert $D_0(NO) = 5{,}29$ eV $= 121{,}95$ kcal/g-Mol an. Der Verfasser hat in seiner Landolt-Börnstein-Tabelle das Gleichgewicht (III) mit dem Werte $D_0(NO) = 121{,}0$ kcal/g-Mol für einen größeren Temperaturbereich neu berechnet; diese K_p-Werte sind also identisch mit denen, die Briner und Susz benutzt haben.

Wenn wir alle früheren Arbeiten über das Gleichgewicht (II) überblicken, dann müssen wir feststellen, daß die Übereinstimmung der mit spektroskopischen und thermochemischen Daten von Giauque und Clayton berechneten Werte von $\log K_p$ mit den experimentellen Werten der verschiedenen Autoren (soweit man angesichts der starken Streuung der letzteren Werte überhaupt von einer Übereinstimmung sprechen kann) keine durchaus sichere ist. Um so mehr wird es interessieren, eine Neuberechnung jenes Gleichgewichts unter ausschließlicher Benutzung von *spektroskopisch* erhaltenen D_0-Werten kennenzulernen, der wir uns nun zuwenden wollen.

2. Neue Werte der Dissoziationsenergien und entsprechende neue theoretische Gleichgewichtskonstanten

Schmid und Gerö[49]) haben auf Grund von systematischen spektroskopischen Untersuchungen und einer kritischen Verwertung der Ergebnisse anderer Autoren eine Reihe von neuen Werten für die Dissoziationsenergien von zwei-

41) K. N. Mochtalov, C. R. (Moskau) **18**, 329, 1938; **20**, 297, 1938 (zitiert nach Chem. Zentralblatt 1939 II, 311).

42) E. Briner, Arch. Sci. phys. natur. (5) **23**, 25, 1941.

43) E. Briner und E. Susz, Journ. Chim. phys. **28**, 206, 1931; Helv. Chim. Acta **18**, 1468, 1935; E. Briner, Bull. Soc. chim. France (V) **4**, 1325, 1937; s. auch die obige Arbeit von Briner (1941).

44) Der D_0-Wert für O_2 steht schon seit langem fest; Herzberg gibt in seinem Buche (S. 340) hierfür 5,082 eV = 117,15 kcal/g-Mol an.

45) H. L. Johnston und A. T. Chapman, Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, 153, 1933.

46) Bei den freien *N*-Atomen spielen nur die beiden ersten Anregungszustände im betrachteten Temperaturbereich eine (kleine) Rolle; sie sind von Compton und Boyce, Phys. Rev. (2) **33**, 145, 1929, aus dem Linienspektrum abgeleitet worden und entsprechen 54600 bzw. 82070 cal/g-Atom. Für zahlreiche Atomarten findet man die dem Grundzustand und den Anregungszuständen entsprechenden Termsymbole und Termwerte (in cm^{-1}) tabellarisch zusammengestellt bei Bacher und Goudsmit, Atomic Energy States, New York 1932. Ferner sei verwiesen auf W. Grotrian, Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen, Berlin 1928.

47) H. L. Johnston und M. K. Walker, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 187, 5075, 1933.

48) R. S. Mulliken, Chem. Rev. 9, 347, 1932.

49) R. Schmid und L. Gerö (Univ. Budapest), briefliche Mitteilungen von Dr. L. Gerö an den Verfasser vom 26. Juni und 29. Oktober 1943.

und mehratomigen Molekülen abgeleitet, die zwar teilweise erheblich von den früheren Angaben anderer Autoren abweichen, aber nach Schmid und Gerö unter sich und mit allen bekannten experimentellen Ergebnissen im Einklang stehen, also nicht nur mit den spektroskopischen Befunden, sondern auch mit den Beobachtungen photochemischer Art, ferner über die Anregung in aktivem Stickstoff usw. Während wir die vollständige Reihe der neuen D_0-Werte mit freundlicher Erlaubnis von Schmid und Gerö an anderer Stelle wiedergeben wollen, sei hier bemerkt, daß diese Autoren aus den beobachteten Störungen und Prädissoziationserscheinungen im Spektrum von *NO* den Wert $D_0(NO) = \Delta E_0^\circ(\mathrm{III}) = 34600\ \mathrm{cm}^{-1} = 99$ kcal/g-Mol sowie für $D_0(N_2) = \Delta E_0^\circ(\mathrm{I})$ den Wert $40350\ \mathrm{cm}^{-1} = 115{,}3$ kcal/g-Mol erhalten haben. Hiermit und mit dem oben schon angegebenen bekannten D_0-Wert für O_2 konnten Schmid und Gerö einen neuen Wert für ΔE_0° (II) ableiten:

$$\begin{array}{l} \mathrm{N} \rightarrow \tfrac{1}{2} N_2 + 20175\ \mathrm{cm}^{-1} \\ O \rightarrow \tfrac{1}{2} O_2 + 20495\ \mathrm{cm}^{-1} \\ NO \rightarrow N + O - 34600\ \mathrm{cm}^{-1} \\ \hline NO \rightarrow \tfrac{1}{2} N_2 + \tfrac{1}{2} O_2 + 6070\ \mathrm{cm}^{-1} \end{array}$$

also für die *Bildung* von *NO* aus den Molekülen $\Delta E_0^\circ(\mathrm{II}) = 17350$ cal/g-Mol ($1\ \mathrm{cm}^{-1}$ entspricht 2,858 cal/g-Mol). Da die Fehler der spektroskopischen Bestimmungen von D_0 höchstens einige $100\ \mathrm{cm}^{-1}$, also höchstens etwa 1 kcal/g-Mol, betragen können, nach jenen Autoren aber wahrscheinlich noch viel kleiner sind, so müßte der alte thermochemische Wert um etwa 3 bis 4 kcal zu groß sein, wie Gerö folgert (zweite briefliche Mitteilung an den Verfasser). — Nach Gerö scheinen übrigens die thermochemisch bestimmten Bildungswärmen fast immer etwas höher auszufallen als die spektroskopischen Ergebnisse.

Auf eine Anfrage von Herrn Dr. Gerö, ob nicht eine neue Überprüfung der Interpretation der thermochemischen Meßdaten jene Abweichung klären könnte, haben wir zwar keine direkte, aber eine indirekte Antwort gefunden: Wir haben das Gleichgewicht (III) $NO \rightleftharpoons N + O$ mit den als gesichert anzusehenden $(G^\circ - E_0^\circ)/T$-Werten der zitierten amerikanischen Autoren und mit dem neuen ΔE_0°-Wert von Schmid-Gerö erneut für einige Temperaturen ($T = 1500$ bis 5000° K) berechnet und aus den $\log K_p$-Werten die entsprechenden Dissoziationsgrade (x) für den Gesamtdruck $P = 1$ Atm. nach der leicht abzuleitenden Beziehung

$$x = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + P}} \quad \text{für (III)} \qquad (3)$$

berechnet. Hierbei ergab sich (siehe auch die folgende Tabelle) für

$T = 2000°$ K $\quad x = 3{,}36 \cdot 10^{-3}$ (also 0,336 %)
$T = 2500°$ K $\quad x = 4{,}48 \cdot 10^{-2}$ (also 4,48 %).

Wenn die Dissoziationen bei konstantem Druck vor sich gehen, dann folgt als Enthalpieänderung (Reaktionswärme bei konstantem Druck) für $NO = N + O$ gemäß Gleichung (2) mit $\Delta E_0^\circ(\mathrm{III}) = 99{,}0$ kcal/g-Mol und den bekannten spektroskopisch-statistischen Werten von $(H^\circ - E_0^\circ)$ für *NO*, *N* und *O*

$$\Delta H_T^\circ = 102830 \text{ cal/g-Mol bei } T = 2000° \text{ K}$$
$$\Delta H_T^\circ = 103370 \text{ cal/g-Mol bei } T = 2500° \text{ K},$$

also der Enthalpieverbrauch zur Dissoziation des *NO* in die Atome bei jenen Dissoziationsgraden

$$x \cdot \Delta H_T^\circ = 345 \text{ bzw. } 4630 \text{ cal/g-Mol}$$
$$\text{bei } \quad T = 2000° \text{ bzw. } 2500° \text{ K}.$$

Da bei den experimentell untersuchten *NO*-Bildungen aus N_2 und O_2 die energieverbrauchende Dissoziation des *NO* in die Atome zweifellos stattgefunden hat, aber nicht zahlenmäßig berücksichtigt worden ist, so müssen also die zur Wiedergabe der experimentellen Ergebnisse (bzw. zur Temperaturbestimmung) zugrunde gelegten Reaktionswärmen um entsprechende Beträge zu groß gewesen sein und eine zu starke Temperaturabhängigkeit von $\log K_p$ vorgetäuscht haben (die Existenz von solchen kleinen Mengen freier *N*- und *O*-Atome bei jenen Temperaturen ist auch durch die nur wenig höheren Dissoziationsenergien von N_2 und O_2 gewährleistet). Die gleichzeitige *NO*-Bildung aus den freien *Atomen*

Neue Werte für die Gleichgewichtskonstanten und Dissoziations- bzw. Bildungsgrade x bzw. $y = 1 - x$ (letztere beiden für den Gesamtdruck $P = 1$ Atm.), berechnet mit den neuen D_0-Werten von Schmid und Gerö (1943)

$T°$ K	(I) $N_2 \rightleftharpoons 2N$		(II) $^1/_2 N_2 + {}^1/_2 O_2 \rightleftharpoons NO$		(III) $NO \rightleftharpoons N + O$	
	$\log K_p$	$x \cdot 10^2$	$\log K_p$	$y \cdot 10^2$	$\log K_p$	$x \cdot 10^2$
1500	− 10,407	$3{,}1 \cdot 10^{-4}$	− 1,891	0,64	− 8,689	$4{,}5 \cdot 10^{-3}$
2000	− 6,072	$4{,}6 \cdot 10^{-2}$	− 1,252	2,72	− 4,948	$3{,}4 \cdot 10^{-1}$
2500	− 3,456	$9{,}4 \cdot 10^{-1}$	− 0,869	6,33	− 2,696	4,48
3000	− 1,703	7,02	− 0,615	10,8	− 1,176	25,0
4000	+ 0,504	66,6	− 0,300	20,0	+ 0,729	91,8
5000	+ 1,844	97,3	− 0,116	27,7	+ 1,887	99,4

ist übrigens von Bodenstein[50]) bei einer theoretischen Analyse der experimentellen Ergebnisse von Haber und König (1907) im Hochspannungsbogen als *reaktionskinetisch überwiegend* betrachtet worden. Man kommt dann also, da die Mehrzahl der K_p-Bestimmungen zwischen 2000 und 2500° K liegt, zu ziemlich genau demselben Wert, den Schmid und Gerö spektroskopisch erhalten haben[51]).

Die Dissoziations- bzw. Bildungsgrade sind so angegeben, daß die Werte in den betreffenden Spalten der vorstehenden Tabelle als $^0/_0$-Anteile erscheinen. Ihre Berechnung erfolgte auf Grund der Beziehungen

$$x = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4P}} \text{ für (I) bzw. } x = \frac{2}{K_p + 2} \text{ für (II).}$$

Die erste dieser Beziehungen läßt sich für hinreichend kleine K_p-Werte leicht vereinfachen, indem man K_p neben $4P$ vernachlässigt, so daß unter jener Voraussetzung $P = 1$ Atm. dann $x = \frac{1}{2}\sqrt{K_p}$ folgt (also für $K_p \ll 4$). – Die Fehler der obigen theoretischen Werte von $\log K_p$ sind, soweit sie auf den theoretischen Werten von $(G° - E_0^\circ)/T$ beruhen, sehr klein[52]); soweit sie durch die Unsicherheit in den ΔE_0°-Werten (also in den Dissozationsenergien) verursacht sind, lassen sie sich leicht durch Division des Betrages dieser Unsicherheit mit $4{,}575\,T$ berechnen (vgl. hierzu die oben wiedergegebene Schätzung der möglichen Fehler in den D_0-Werten von Gerö).

Die Werte von $\log K_p$ (II) in der obigen Tabelle ergeben bei der graphischen Auftragung gegen $1000/T$ die in der Figur gestrichelt eingezeichnete Gerade. Daß diese nicht so gut durch die Meßpunkte geht wie die auf der Berechnung von Giauque und Clayton beruhende Gerade, dürfte nach unseren Überlegungen im ersten Abschnitt verständlich sein. Auf jeden Fall würden aber, wie schon jene Autoren am Schluß ihrer Arbeit bemerkt haben, neue Messungen dieses Gleichgewichtes, das die Grundlage des Birkeland-Eyde-Prozesses bildet, sehr nützlich sein; sie würden eine direkte Bestätigung der obigen neuen Werte für die Reaktionswärme bzw. für die damit zusammenhängenden Dissoziationsenergien liefern können. Ferner erscheint auch eine Stellungnahme der Spektroskopiker zu den neuen D_0-Werten als sehr wünschenswert.

Am Schluß möchte der Verfasser den Herren Dr. R. Schmid und Dr. L. Gerö für die Erlaubnis zur Veröffentlichung ihrer neuen D_0-Werte und zugleich auch für wertvolle Hinweise bei früheren Gelegenheiten verbindlichst danken. – Herr Dr. Schmid ist leider vor kurzem auf der Höhe seines Schaffens verstorben; er hat sich um die Molekülspektroskopie sehr verdient gemacht.

3. Zusammenfassung

Im ersten Abschnitt wird ein kritischer Überblick über die früheren Berechnungen der im Titel genannten drei Gasgleichgewichte und über die vorliegenden Messungen des zweiten Gleichgewichts gegeben. Im zweiten Abschnitt werden neue Werte für die Dissoziationsenergien der Moleküle N_2 und NO in ihre Atome sowie ein daraus abgeleiteter neuer Wert für die Reaktionsenergie der NO-Bildung aus molekularem Stickstoff und Sauerstoff ($T = 0°$ K) mitgeteilt. Jene Werte sind von R. Schmid und L. Gerö auf spektroskopischem Wege erhalten worden und stehen nach diesen Autoren mit allen bekannten spektroskopischen, photochemischen und anderen Beobachtungen im Einklang. Daß ihr neuer Wert für jene Reaktionswärme ($\Delta E_0^\circ = 17{,}35$ kcal/g-Mol) merklich kleiner ist als der auf thermochemischen Messungen von Thomsen und Berthelot beruhende Wert (21,4 kcal/g-Mol), wird in der vorliegenden Arbeit — auf Grund einer Neuberechnung der Gleichgewichtskonstanten und Spaltungs- bzw. Bildungsgrade mittels jener neuen spektroskopischen Werte — durch die gleichzeitige NO-Bildung aus den freien Atomen erklärt. Die neuen Werte der Gleichgewichtskonstanten und Spaltungs- bzw. Bildungsgrade sind tabellarisch zusammengestellt und hinsichtlich des zweiten Gleichgewichts auch graphisch mit den bekannten Messungen und mit den Ergebnissen der früheren Berechnung durch Giauque und Clayton verglichen

Berlin-Adlershof, Anfang November 1943.

(Eingegangen 13. November 1943)

50) M. Bodenstein, Roczniki Chem. (Ann. Soc. chim. Polon.) **18**, 374; zitiert nach Chem. Zentralblatt 1941, I, 739.

51) Für die Reaktionen von NO mit O_2, Cl_2, und Br_2 folgerte Bodenstein [Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **175**, 294, 1936] in Anlehnung an M. Trautz (1916) und auf Grund von eigenen Messungen der Reaktionsgeschwindigkeiten sowie von Messungen der Gasdichte von NO durch andere Autoren, daß das NO in einer dimeren Form beteiligt ist, die in kleinen Konzentrationen mit der monomeren Form im Gleichgewicht steht. – Vielleicht hat diese Dimerisation auch für die thermochemische Bestimmung von ΔH_T durch Thomsen und Berthelot die Bedeutung einer Fehlerquelle.

52) Johnston und Chapman geben die wahrscheinlichen Fehler ihrer theoretischen Werte von $-(G° - E_0^\circ)/T$ bei $T = 2000$ bzw. 5000° K zu 0,007 bzw. 0,017 cal/g-Mol Grad an; die Absolutwerte betragen + 57,255 bzw. + 64,888 cal/g-Mol Grad (jene und andere amerikanische Autoren schreiben $F°$ statt $G°$; in neuerer Zeit ist aber die von uns benutzte Bezeichnungsweise auch von anderen in- und ausländischen Autoren verwendet worden).

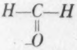
Über den Anregungsmechanismus der Fluoreszenz bei organischen Molekülen

Von H. Schüler und A. Woeldike.

Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Max-Planck-Institut, Berlin-Dahlem

Zusammenfassung

Die Möglichkeit, jetzt auch die Emissionsspektren organischer Moleküle zu beobachten, gestattet es, Absorption, Emission und Fluoreszenz miteinander zu vergleichen. Es gibt bereits eine Anzahl von Substanzen, bei denen die entsprechenden experimentellen Unterlagen vorhanden sind. Für einige in dieser Hinsicht besonders charakteristischen Moleküle, nämlich Benzol, Azeton, Diazetyl und Formaldehyd, ist hier der Vergleich durchgeführt worden. Dabei ergibt sich in den Fällen, wo unterschiedliche Anregung durch Licht und Elektronenstoß beobachtet wird, wo also Absorptionsendzustand und Emissionsanfangszustand verschieden sind, daß die Fluoreszenz immer vom tieferen dieser beiden Elektronenzustände ausgeht. Es gibt nun drei Möglichkeiten: 1. Der tiefste angeregte Zustand gehört zur Emission (Absorptionsterm liegt energetisch höher); hier fallen Fluoreszenz und Emission zusammen. Realisiert ist dieser Fall bei Molekülen mit *C=O*-Gruppen (Azeton, Diazetyl, Formaldehyd). 2. Der Anregungszustand ist für Emission und Absorption der gleiche, dann geht von diesem Zustand auch die Fluoreszenz aus (Benzol). 3. Der tiefste angeregte Zustand gehört zur Absorption (Emissionsterm liegt energetisch höher); hier fallen dann Fluoreszenz und Absorption zusammen. Bisher liegt für diesen Fall noch kein Beispiel vor. (Vermutlich zu beobachten bei Atomen mit einsamen Elektronenpaaren und Einfachbindung.) Beim Fall 1 ist noch zu erwähnen, daß, während die Emission den Anregungszustand direkt erreicht, bei der Fluoreszenz er erst über den Umweg durch Stöße 2. Art besetzt wird.

Die Verfasser haben in verschiedenen Arbeiten darauf hingewiesen, daß bei spektroskopischen Untersuchungen mehratomiger Moleküle in der Gasphase ein unterschiedliches Verhalten der Moleküle beobachtet wird, je nachdem, ob sie durch Licht oder durch Elektronenstoß in der Glimmentladung angeregt werden. Daraus ist der Schluß gezogen worden, daß durch Licht bzw. durch Elektronenstoß im Molekül nicht immer die gleichen Elektronen angeregt werden. Während beim Benzol und einigen Benzolderivaten gezeigt werden konnte, daß Licht und Elektronenstoß die π-Elektronen des Benzolringes in gleicher Weise anregen, ergaben sich bei Molekülen, die eine *C=O*-Gruppe enthalten, für die beiden Anregungsarten eindeutige Unterschiede. Im allgemeinen wird bei Elektronenstoßanregung eine Verlagerung der Spektren nach längeren Wellen gegenüber der Lichtanregung beobachtet. Die Diskussion der Befunde am Formaldehyd (1) , Chinon (2) , Wasser (3) und NO_2 (4) zeigen, daß eine Deutung durch Annahme verschiedener Schwingungszustände bei gleichem Elektronensprung nicht in Frage kommen kann. Es muß also angenommen werden, daß durch Licht andere Elektronenzustände angeregt werden als durch Elektronenstoß. Diese Feststellung ist wichtig, weil sie eine Möglichkeit gibt, den Mechanismus der Fluoreszenz zu erklären.

Bekanntlich werden bei der Fluoreszenz Moleküle durch Bestrahlung mit monochromatischem Licht oder Licht von bestimmten Wellenbereichen angeregt und die Abgabe der aufgenommenen Lichtenergie, soweit es sich um Strahlung handelt, beobachtet. Ein Vergleich der so gewonnenen Fluoreszenzspektren mit der entsprechenden Absorption läßt in manchen Fällen keine unmittelbare Beziehung zwischen beiden Spektren erkennen. Erst durch die Beobachtung der Emission zeigt sich jetzt eine Möglichkeit, diese Spektren von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus zu betrachten und den innermolekularen Mechanismus, der diesen Spektren zugrunde liegt, zu beschreiben. Ein Vergleich der Fluoreszenz- und Emissionsspektren bei Molekülen mit *C=O*-Gruppen ergibt nämlich, daß die Elektronenzustände für diese beiden Anregungsarten identisch sind. Was dieser Befund für die Erklärung der Fluoreszenz bedeutet, soll an Hand der Fig. 1 und 2 für zwei Grenzfälle näher erläutert werden. In den Figuren sind – ganz schematisch – Elektronenterme mit einigen Schwingungszuständen dargestellt und die entsprechenden Übergänge eingezeichnet. Beim ersten Fall (s. Fig. 1) finden in der Absorption Übergänge von dem schwingungslosen Zustand des Grundniveaus zu den verschiedensten Schwingungszuständen des angeregten Zustandes statt. Da nun im allgemeinen auch thermisch einige Schwingungsniveaus des Grundzustandes besetzt sind und so auch von hier aus Absorption stattfinden wird, sind in der Figur diese Übergänge vom ersten Schwingungszustand aus eingezeichnet. Die im Absorptionsprozeß besetzten höheren Schwingungszustände des angeregten Niveaus geben nun bei der Fluoreszenz durch Stöße 2. Art ihre Energie so ab, daß eine Energieabwanderung in den schwingungslosen Zustand stattfindet (in der Figur angedeutet

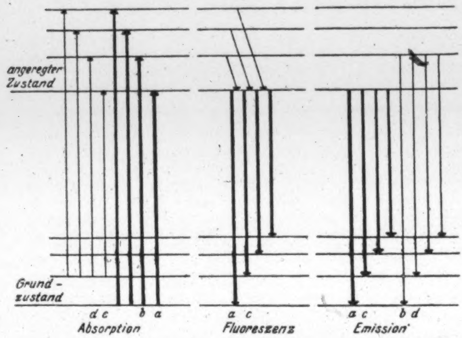


Fig. 1. Schematische Darstellung von Absorption, Fluoreszenz und Emission für den Fall, daß Emission und Absorption den gleichen angeregten Elektronenzustand besitzen.

durch schräge Pfeile). Der Übergang von diesem Zustand in entsprechende Grundzustände ergibt dann das Fluoreszenzspektrum. In der Emission werden durch die Elektronenstoßanregung auf Grund des Franck-Condon-Prinzips in den gewöhnlichen Fällen vor allen Dingen der schwingungslose und die niedrigsten Schwingungszustände im angeregten Niveau besetzt. (In der Figur angedeutet durch Übergänge vom ersten Schwingungszustand aus.) Von diesen Termen gehen die Moleküle in die verschiedenen Schwingungszustände des Grundniveaus über; so entsteht ein Emissionsspektrum, das praktisch mit dem Fluoreszenzspektrum übereinstimmt. Eine Erweiterung erfährt das Emissionsspektrum insofern, als bei ihm auch noch Übergänge aus niedrigeren Schwingungszuständen des angeregten Niveaus beobachtet werden.

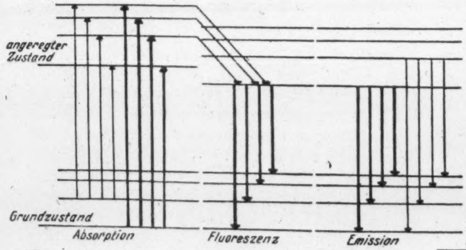


Fig. 2. Schematische Darstellung von Absorption, Fluoreszenz und Emission für den Fall, daß Absorption einerseits und Emission andererseits verschiedenen angeregten Elektronenzuständen entsprechen.

Anders dagegen liegen die Verhältnisse im Fall 2. Hier sind die Elektronenanregungszustände für Absorption und Emission verschieden; hier sollen nun das Fluoreszenzspektrum und das Emissionsspektrum analog sein. Die Übergänge in Fig. 2 sind nach den gleichen Gesichtspunkten wie in Fig. 1 gezeichnet. Die in beiden Fällen geforderte Energietransformation durch Stöße 2. Art verlangt entweder einen entsprechend höheren Druck im Fluoreszenzraum oder eine hinreichend große Lebensdauer der angeregten Zustände.

Für den Fall 1 treffen die Beobachtungen am Benzol zu. Die Lage der drei Spektren zueinander ist aus Fig. 3[1]) zu ersehen (5, 6, 7). Da bei allen drei Anregungsarten der gleiche Elektronenzustand angeregt wird, existiert für alle diese Spektren ein Überdeckungs-

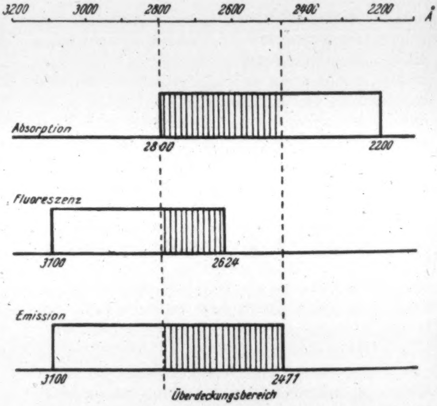
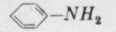
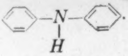


Fig. 3. Lage des Absorptions-, Fluoreszenz- und Emissionsspektrums von Benzol im Bereich von 2200 bis 3100 ÅE. Schraffiert ist der Teil der Spektren, in welchem die Banden identisch sind.

bereich, innerhalb dessen die Banden identisch sind. Die Ausdehnung der Absorption nach Violett und die der Emission und Fluoreszenz nach Rot ergibt sich aus dem Termschema der Fig. 1. Ganz allgemein sollte immer bei Gleichheit der Emissions- und Absorptionsanregung das Fluoreszenzspektrum dem gleichen Elek-

1) In dieser Figur wie auch in den folgenden sind die Wellenlängenangaben, die die Spektren begrenzen, Durchschnittswerte, da ja die Reichweite der Spektren immer von den Versuchsbedingungen abhängig ist.

tronenübergang entsprechen, d. h. also die Fluoreszenz muß immer in dem gleichen Wellenlängenbereich liegen wie Emission und Absorption. Hiermit decken sich auch die Befunde am Anilin  und Diphenylamin .

Den Fall 2 findet man realisiert bei den Substanzen Azeton, Diazetyl und Formaldehyd. Alle drei enthalten eine $C{=}O$-Gruppe, bei der, wie

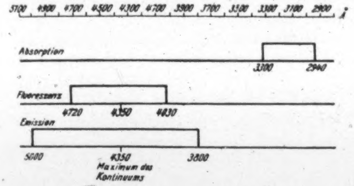


Fig. 4. Lage des Absorptions-, Fluoreszenz- und Emissionsspektrums von Azeton $CH_3{-}\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}CH_3$ im Bereich von 2900—5000 ÅE.

oben bereits gesagt, das Verhalten der Sauerstoffelektronen für die unterschiedliche Anregung durch Licht und Elektronenstoß verantwortlich zu machen ist[2]). Für Azeton $CH_3{-}\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}CH_3$ ist in Fig. 4 die Lage der drei Spektren zueinander dargestellt. Damon und Daniels (8) beobachten ein kontinuierliches Fluoreszenzspektrum mit einem Maximum bis $\lambda \sim 4340$ ÅE, das sich einerseits bis $\lambda \sim 4700$ ÅE und andererseits bis $\lambda \sim 4000$ ÅE erstreckt. Wir finden in Emission ebenfalls ein Kontinuum (7) mit einem Maximum an der gleichen Stelle, das sich bei unserer größeren Intensität nach beiden Seiten hin noch entsprechend weiter ausdehnt. In dem Spektralbereich der Absorption (6) zeigen einerseits Emission und Fluoreszenz keine Strahlung, andererseits ist aber der Zusammenhang beider Spektralbereiche dadurch bewiesen, daß nur Einstrahlung mit Licht aus dem Absorptionsgebiet das Fluoreszenzspektrum auftreten läßt. Den Anregungsmechanismus im Azeton kann man also folgendermaßen beschreiben: Durch Elektronenstoß wird der energetisch tiefste Anregungszustand besetzt, während durch Licht ein energetisch etwas höher liegendes Niveau angeregt wird. Bei der Fluoreszenz erfolgt nun durch Stöße 2. Art eine Energieabwanderung, die die Moleküle auf den Emissionszustand, der ja den tiefsten Anregungszustand darstellt, bringen. Die Anregung durch Elektronenstoß besetzt also auf direktem Weg den tiefsten Energiezustand, der bei der Fluoreszenz erst auf dem Umwege über Stöße 2. Art erreicht wird. Die Vermutung, daß die Emission auch erst über den Umweg durch Stöße 2. Art angeregt wird, ist nicht zutreffend, weil bei den Drucken von ungefähr 0,1 bis 0,2 mm Hg in unserer Entladungsröhre die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen in der Größenordnung von 10^{-6} bis 10^{-7} sec liegt. Auf jeden Fall sollte sonst in Emission irgendwelche Strahlung im Absorptionsgebiet beobachtet werden.

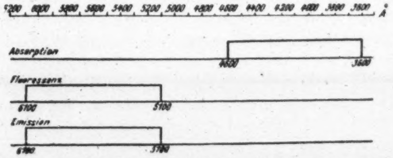


Fig. 5. Lage des Absorptions-, Fluoreszenz- und Emissionsspektrums von Diacetyl $CH_3{-}\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}CH_3$ im Bereich von 3600—6100 ÅE.

In Fig. 5 sind die Befunde am Diazetyl $CH_3{-}\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}CH_3$ wiedergegeben. Es zeigt starke Fluoreszenz in Gestalt von drei Banden (9) ($\lambda = 5120$, 5610 und 6135 ÅE). Die gleichen Banden sind auch von uns in Emission beobachtet worden (10). Auch hier ist wie beim Azeton einerseits in Fluoreszenz und Emission im Bereich des

2) In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß die Befunde am Emissions- und Absorptionsspektrum beim Azeton jetzt anders darzustellen sind, als wir es in der Physik. Zeitschr. **42**, 398—399, 1941, getan haben. Dort gingen wir auf Grund unserer allerersten Befunde davon aus, daß die Elektronenzustände für Emission und Absorption identisch sind. Um in Einklang mit den Experimenten zu kommen, mußte für den Grundzustand eine sehr flach verlaufende Potentialkurve angenommen werden und außerdem eine starke gegenseitige Verschiebung der Minima der beiden Potentialkurven, die den Grundzustand und den angeregten Zustand darstellen, und zwar in dem Sinn, daß im angeregten Zustand eine Bindungsverfestigung vorhanden sein müßte. Danach wären dann in der Absorption nur höhere Schwingungsübergänge zu erwarten und man müßte die Analyse, die von W. A. Noyes, A. B. F. Duncan und W. M. Manning, Journ. Chem. Phys. **2**, 717, 1934, veröffentlicht worden ist, und wo Serienzusammenhänge mit den Schwingungen von 0—9 im oberen Zustand angegeben sind, in Frage stellen, wozu aber auf Grund ihrer Gesetzmäßigkeiten keine Veranlassung vorliegt. Diese Schwierigkeiten sind jetzt behoben, da für Emission und Absorption getrennte Elektronenzustände angenommen werden. Die Potentialkurve für den Grundzustand kann jetzt den gleichen tiefen Verlauf haben, wie er allgemein bei chemisch stabilen Molekülen zu erwarten ist. Die Erklärung dafür, daß in Emission nur ein Kontinuum beobachtet wird, soll an anderer Stelle gegeben werden.

Absorptionsspektrums ($\lambda \sim 4600 - 3600$ ÅE) (6) keine Strahlung gefunden worden, und andererseits ist Einstrahlung von Licht aus dem Absorptionsbereich notwendig, um die Diazetylfluoreszenz auftreten zu lassen.

Die Identität von Emission und Fluoreszenz gibt auch die Möglichkeit, die Zugehörigkeit der Fluoreszenz zu einem bestimmten Molekül festzulegen, wenn man bei mehreren Substanzen das gleiche Fluoreszenzspektrum beobachtet. So wurde von Matheson und Zabor (9) die gleiche Fluoreszenz bei Diazetyl, Azetaldehyd, Äthylmethylketon und Azeton gefunden, während wir das analoge Emissionsspektrum nur beim Diazetyl sehen, so daß also damit sichergestellt ist, daß diese Fluoreszenz dem Diazetylmolekül angehört und daß das Auftreten bei den anderen Molekülen durch photochemische Reaktionen bedingt sein muß.

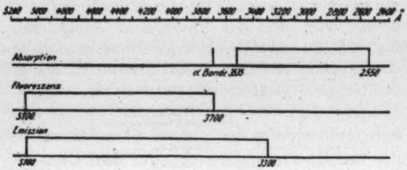


Fig. 6. Lage des Absorptions-, Fluoreszenz- und Emissionsspektrums von Formaldehyd $H{-}\overset{\overset{\textstyle O}{\|}}{C}{-}H$ im Bereich von 2550—5100 ÅE.

Als letzte Substanz sind in Fig. 6 die Befunde am Formaldehyd $H{-}\underset{\underset{\textstyle O}{\|}}{C}{-}H$ dargestellt, die bereits früher von uns näher diskutiert worden sind (1). Zwischen $\lambda \sim 3700$ und 5100 ÅE zeigt die Fluoreszenz ein Bandenspektrum, das mit dem Emissionsspektrum identisch ist. Das Emissionsspektrum reicht aber nach Violett weiter bis $\lambda \sim 3300$ ÅE, d. h. Emissionsbanden liegen auch in dem gleichen Spektralbereich, in dem Absorptionsbanden beobachtet werden; aber die Emissions- und Absorptionsbanden sind nicht identisch. Darin ist ein weiterer Beweis zu sehen – entsprechend dem Fall 2 (Fig. 2) –, daß die angeregten Zustände in Emission und Absorption zwei verschiedene Elektronenzustände sind. Im Fall des Formaldehyds ist die Energiedifferenz zwischen den angeregten Zuständen von Emission und Absorption so klein, daß die Fluoreszenz- und Emissionsbande $\lambda = 3700$ ÅE — wenn auch sehr schwach – in Absorption beobachtet werden kann. Offensichtlich ist die Wechselwirkung so stark, daß bereits bei Lichtanregung dieser Zustand in Erscheinung tritt. Außer dieser Bande, die für das Emissions- und Fluoreszenzspektrum die Hauptbande darstellt, ist weiter keine Bande aus dem Emissions-, Fluoreszenzspektrum in der Absorption aufgetreten.

Die hier wiedergegebenen Befunde lassen eindeutig die Identität zwischen Emissions- und Fluoreszenzspektrum erkennen. Sie zeigen auch für die Fälle, in denen Fluoreszenz und Absorption in verschiedenen Spektralbereichen liegen, daß in der Fluoreszenz die untersuchten Moleküle chemisch die gleichen sind. Bei den Fluoreszenzversuchen werden durch die Stöße 2. Art die Moleküle lediglich veranlaßt, in den energetisch tiefsten Anregungszustand überzugehen, bevor sie das Fluoreszenzspektrum ausstrahlen. Existiert nun, wie hier an Beispielen von Molekülen mit $C{=}O$-Bindungen gezeigt wurde, auf Grund der Eigenschaften des O-Atoms im Molekül unterhalb des durch Licht erreichbaren angeregten Terms noch ein tieferliegender angeregter Zustand, der nur durch Elektronenstoß besetzt werden kann, dann beobachten wir aus diesem tiefsten Term heraus ein Fluoreszenzspektrum, das in einem langwelligeren Spektralbereich liegt als die Absorption. In den Fällen, wo im Molekül keine Atome vorhanden sind, die zwischen bindenden und nichtbindenden Elektronen unterscheiden lassen – z. B. bei Molekülen, die nur C- und H-Atome enthalten –, werden Fluoreszenz, Emission und Absorption den gleichen angeregten Molekülzustand besitzen, wie hier am Benzol gezeigt werden konnte. Damit ordnet sich die Erscheinung der Fluoreszenz in die Vorstellung von dem unterschiedlichen Verhalten der bindenden und nichtbindenden Elektronen ein. Diese Darstellung machte es auch verständlich, daß es für die Fluoreszenz organischer Substanzen gleichgültig ist, ob man mit monochromatischem oder mit kontinuierlichem Licht aus dem Absorptionsbereich einstrahlt, weil ja durch Stöße 2. Art alle angeregten Schwingungszustände erst in den tiefsten angeregten Energiezustand gebracht werden, bevor es zur Ausstrahlung des eigentlichen Fluoreszenzspektrums kommt.

Abschließend sei noch bemerkt, daß a priori auch mit den Fällen zu rechnen ist, wo der angeregte Zustand der Emission höher als der der Absorption liegt – was vielleicht bei Atomen mit einsamen Elektronen und Einfachbindung möglich sein könnte. Hier müßte dann Fluoreszenz und Absorption einen gemeinsamen Anregungszustand besitzen, weil ja nach dem oben Gesagten die Fluoreszenz immer von dem tiefsten angeregten Term ausgeht.

Hier sind nur die Verhältnisse für den tiefsten angeregten Emissionszustand und Absorptions-

zustand diskutiert worden; sinngemäß gilt die Darstellung auch für die höheren Anregungszustände im Molekül.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereitstellung von Apparaten und Geldmitteln gedankt.

Die Untersuchung wurde mit dankenswerter Unterstützung der I. G.-Farbenindustrie Ludwigshafen durchgeführt.

Literaturverzeichnis

1) H. Schüler und A. Woeldike, Physik. Zeitschr. **43**, 415, 1942.
2) H. Schüler und A. Woeldike, Physik. Zeitschr. **43**, 520, 1942.
3) H. Schüler und A. Woeldike, Physik. Zeitschr. **44**, 335, 1943.
4) Wird in Kürze veröffentlicht.
5) F. Almásy und C. V. Shapiro, Zeitschr. f. phys. Chem. (B), **25**, 391, 1934.
6) Siehe Lit. H. Sponer und E. Teller, Rev. Mod. Phys. **13**, 75, 1941.
7) H. Schüler und A. Woeldike, Physik. Zeitschr. **42**, 390, 1941.
8) G. H. Damon und F. Daniels, Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, 2363, 1933.
9) M. S. Matheson und J. V. Zabor, Journ. Chem. Phys. **7**, 536, 1939.
10) Noch unveröffentlicht.

Berlin-Dahlem, 28. Januar 1944.

(Eingegangen 2. Februar 1944)

Der Einfluß der Wandkühlung auf eine wandstabilisierte Bogenentladung

Von G. Schmitz

Zusammenfassung

Der Einfluß der Wandkühlung auf die wandstabilisierte Bogenentladung wird durch folgende Tabelle dargestellt.

	fest \ frei	$\mathfrak{E}$	J	L	ϑ_0
	$\mathfrak{E}$	—	steigt	steigt	steigt
R	J	steigt	—	steigt	steigt
p	L	steigt	fällt	—	steigt
	ϑ_0	steigt	fällt	fällt	—
	$\mathfrak{E}$	—	fällt	fällt	steigt schw. bzw. const
R	J	fällt	—	fällt	steigt
N	L	fällt	steigt	—	steigt
	ϑ_0	steigt schw. bzw. const	fällt	fällt	—

Allgemeines

Da die Elenbaas-Hellersche Differentialgleichung [1, 2, 3] im Prinzip den Mechanismus einer wandstabilisierten Bogenentladung [5] beschreibt, soll im Zuge einer physikalischen Ausschöpfung ihrer numerischen Integration [6] der Einfluß der Wandtemperatur auf die wandstabilisierte Bogenentladung diskutiert werden. Gegenstand dieser Untersuchung soll die Abhängigkeit des Gradienten, der Stromstärke, der Leistung und der Achsentemperatur von der Wandtemperatur sein. Es sind hierbei die beiden folgenden Fälle zu behandeln:

1. Der Druck wird konstant gehalten, wobei experimentell der Lichtbogen an der Pumpe betrieben werden muß.
2. Die Gasmenge pro cm Rohrlänge ist konstant. Dies ist versuchsmäßig einfacher, weil die Messungen an einem abgeschmolzenen Entladungsgefäß ausführbar sind.

Bringt man die Differentialgleichung der wandstabilisierten Hochdruckentladung unter Vernachlässigung der Wärmeleitung durch ambipolare Trägerdiffusion [4, 5] auf die Form

$$\frac{1}{\varrho}\frac{d}{d\varrho}\varrho\frac{d\vartheta}{d\varrho} = K_2\vartheta^{-1} e^{-\frac{U_a}{U_i\vartheta}} - K_1\vartheta^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2\vartheta}} \tag{1}$$

[6, 9], so gibt

$$\varrho = \frac{r}{R}$$

den Abstand von der Rohrachse in Bruchteilen des Rohrradius R an.

$$\vartheta = \frac{kT}{eU_i}$$

ist die reduzierte Temperatur. U_i bzw. U_a bedeuten die wirksame Ionisierungs- bzw. Anregungsspannung [7, 8].

$$K_1 = \mathfrak{E}^2 R^2 p^{-\frac{1}{2}} \frac{e\beta(2\pi m)^{3/4} k}{\varkappa h^{3/2}(eU_i)^{3/4}}, \tag{2a}$$

$$K_2 = p R^2 \frac{Bk}{\varkappa (eU_i)^2} \tag{2b}$$

sind zwei Konstanten, die noch vom Rohrradius R, Druck p und Gradient $\mathfrak{E}$ abhängen [9]. e bedeutet die Elektronenladung, $b_e = \beta/p$ die Elektronenbeweglichkeit, $\varkappa$ den Koeffizienten der Wärmeleitung und B die Abstrahlkonstante.

Gleichung (1) enthält die einzige abhängige Veränderliche ϑ als Funktion von ϱ. Mit ge-

gebener Säulentemperatur $\vartheta_{\varrho=0} = \vartheta_0$ und Wandtemperatur $\vartheta_{\varrho=1} = \vartheta_w$ sind, da die Temperatur in der Entladungsachse ihr Maximum hat, auch die Randbedingungen der Entladung gegeben. Sie lauten:

$$\varrho = 0; \quad \frac{d\vartheta}{d\varrho} = 0 \qquad \varrho = 1; \quad \vartheta = \vartheta_w. \qquad (3)$$

In den Fig. 1a–1c wurden in dem von den Konstanten K_1, K_2 ausgespannten Feld für die Wand-

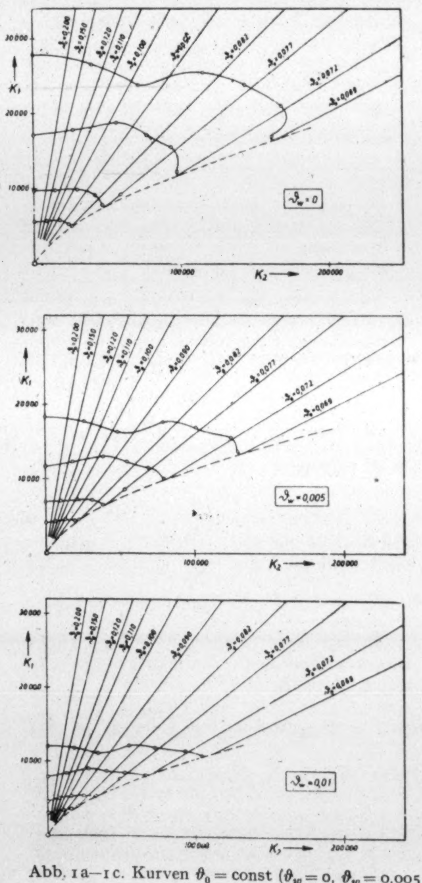


Abb. 1a–1c. Kurven $\vartheta_0 = \text{const}$ ($\vartheta_w = 0$, $\vartheta_w = 0{,}005$ und $\vartheta_w = 0{,}01$) im $K_1 \sim \mathfrak{E}^2 R^2 p^{-\frac{1}{2}}$- und $K_2 \sim p R^2$-Diagramm, für die eine den Randbedingungen genügende Lösung der Elenbaas-Hellerschen Differentialgleichung möglich ist.

temperaturen $\vartheta_w = 0$, $\vartheta_w = 0{,}005$, $\vartheta_w = 0{,}01$ die Kurven eingezeichnet, für die mit $U_a/U_i = 8/9$ (Quecksilber) bei vorgegebener Temperatur in der Entladungsachse ϑ_0 eine den Randbedingungen (3) genügende Lösung der Differentialgleichung (1) möglich ist.

Es ergibt sich, daß nur in einem bestimmten Gebiet der K_1K_2-Ebene Lösungen dieser Art existieren, wobei allerdings für jeden Punkt zwei Lösungen, die sich in ϑ_0 unterscheiden, bestehen. Wie in einer früheren Arbeit [9] ausführlich gezeigt wurde, gehören zu ihnen zwei verschiedene Entladungsformen mit verschiedenen Temperaturverteilungen über den Rohrquerschnitt. Die eine Entladung bildet einen Entladungsschlauch mit hoher Temperatur in der Bogenachse, während die Wandzonen relativ kalt bleiben; dabei sind Leistung und Strom verhältnismäßig klein. Die Kennlinie ist fallend (Entladungsform I). Die andere Form füllt den Rohrquerschnitt bis auf eine dünne Randzone fast gleichmäßig aus. Leistung und Strom sind viel höher als in der ersten Form; die Kennlinie ist steigend (Entladungsform II).

Da bei der Entladungsform II fast über den ganzen Rohrquerschnitt eine konstante Temperatur herrscht und nur in einer schmalen Zone der schnelle Temperaturabfall zur Wand erfolgt, ist die Wärmeableitung in der Energiebilanz von untergeordneter Bedeutung, und die Wandtemperatur spielt keine Rolle. Wir werden uns also im folgenden, wo gerade der Einfluß der Wärmeableitung untersucht werden soll, auf die Entladungsform I beschränken, die im K_1K_2-Diagramm (Fig. 1a–1c) zu den im wesentlichen horizontal verlaufenden Teilen der Kurven $\vartheta_0 = \text{const}$ gehört, während die Punkte, die sich weiter draußen auf den Asymptoten befinden, der Entladungsform II zugeordnet sind.

1. Einfluß der Wandkühlung bei konstantem Druck

Es fällt zunächst auf, daß die horizontalen Abschnitte der Kurven $\vartheta_0 = \text{const}$ zu tieferen Werten K_1 rücken, wenn man die Wandtemperatur ϑ_w erhöht. Das bedeutet aber folgendes: Wenn wir $K_1 \sim \mathfrak{E}^2 R^2 p^{-\frac{1}{2}}$, $K_2 \sim p R^2$, d. h. Gradient, Druck und Rohrradius so wählen, daß ein Bogen möglich ist, und wenn wir ferner diese K_1-, K_2-Werte bei fallender Wandtemperatur festhalten, steigt die Achsentemperatur des Bogens, während sie bei steigender Wandtemperatur fällt.

In der Fig. 2 sind für ein festes Wertepaar $K_1 = 6430$, $K_2 = 38800$ die zu drei verschiedenen Wandtemperaturen gehörigen Temperaturverteilungen über den Rohrradius aufgetragen.

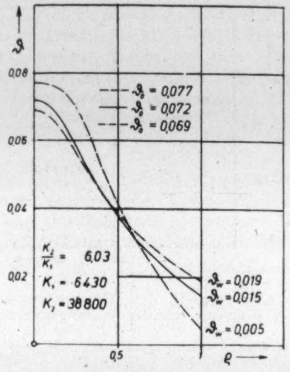


Fig. 2. Temperaturverteilungen über dem Rohrradius für ein festes Wertepaar $K_1 = 6430$ und $K_2 = 38800$ bei drei verschiedenen Wandtemperaturen ϑ_w.

Dieses merkwürdige Verhalten des Bogens (Kühlung hat Temperaturerhöhung zur Folge und umgekehrt), findet eine Erklärung, wenn wir für die einzelnen Temperaturverteilungen die der Leistung L proportionalen Integrale

$$L \sim 2\pi K_1 \int_0^1 \vartheta^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2\vartheta}} \varrho\, d\varrho$$

ausrechnen und über ϑ_w auftragen. Dies ist in der Fig. 3 geschehen. Mit steigender Wandtemperatur geht die Leistung, welche die Entladung unter den vorgegebenen Bedingungen umsetzt, stark zurück und hierdurch wird das Absinken der Achsentemperatur verursacht. Die Charakteristik ist dabei fallend. Mit steigendem ϑ_w müssen wir den Strom drosseln, um den Gradienten konstant zu halten.

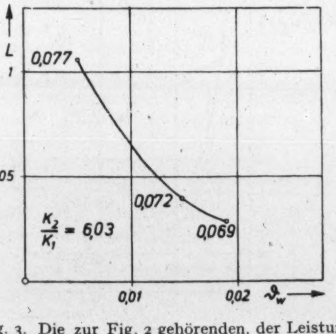


Fig. 3. Die zur Fig. 2 gehörenden, der Leistung L proportionalen Integrale $L \sim 2\pi K_1 \int_0^1 \vartheta^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2\vartheta}} \varrho\, d\varrho$ als Funktion der Wandtemperatur ϑ_w.

Aus den Fig. 1a–1c ergibt sich ein Weiteres. Werden die Umhüllenden der Kurven ϑ_0= const, die die vom Druck p und Rohrradius R abhängenden minimalen Brennspannungen $\mathfrak{E}_{\min}$ [9] bei den verschiedenen Wandtemperaturen $\vartheta_w = 0$, $\vartheta_w = 0{,}005$, $\vartheta_w = 0{,}01$ geben, in einer Darstellung zusammengezeichnet (Fig. 4), so zeigt sich, daß bei vorgegebenem Rohrradius R und Druck p (K_2= const), die minimale Brennspannung (proportional $\sqrt{K_1}$) mit steigender Wandtemperatur fällt.

Um die weitere Frage zu beantworten, wie die Bogentemperatur bei konstanter Leistung von der Wandtemperatur abhängt, tragen wir

$$L \sim 2\pi K_1 \int_0^1 \vartheta^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2\vartheta}} \varrho\, d\varrho$$

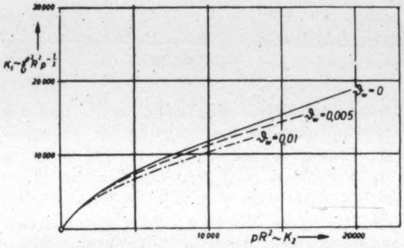


Fig. 4. Die Umhüllenden aus Fig. 1a–1c, die die vom Druck p und Rohrradius R abhängenden minimalen Brennspannungen bei verschiedenen Wandtemperaturen ϑ_w geben.

über K_2/K_1 auf[1]). Wenn dann die Punkte, die zu gleichen Temperaturen ϑ_0 in der Bogenachse gehören, durch Kurven miteinander verbunden werden, ergibt sich die Fig. 5 [9].

Für einen festen Wert von L findet man aus Fig. 5 die Achsentemperaturen ϑ_0 und die hierzu gehörenden Verhältnisse K_2/K_1. Dann kann man aus Fig. 1a–1c die K_1 und K_2 für die verschiedenen Wandtemperaturen einzeln ermitteln und in einer neuen Figur auftragen, indem wir die Punkte (K_1, K_2), die zu gleichen ϑ_w gehören, miteinander verbinden. Dies ist in der Fig. 6 für $L = 0{,}35$ und $\vartheta_w = 0$, $\vartheta_w = 0{,}005$, $\vartheta_w = 0{,}01$ geschehen. Außerdem sind an den Kurvenpunkten zugleich auch die zugehörigen Maximaltempera-

1) Der Ausdruck $K_1 \int_0^1 \vartheta^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2\vartheta}} \varrho\, d\varrho$ ist praktisch von der Wandtemperatur unabhängig, wenn ϑ_0 und K_2/K_1 festgehalten werden.

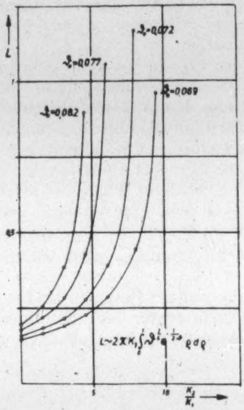


Fig. 5. Die Leistung $L \sim 2\pi K_1 \int\limits_0^1 \vartheta^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2\vartheta}} \varrho \, d\varrho$ als Funktion von K_2/K_1 für verschiedene Achsentemperaturen ϑ_0.

turen angegeben. Man sieht sofort, daß bei festem Rohrradius und festem Druck, wobei also $K_2 =$ const und der Gradient $\mathfrak{E} \sim \sqrt{K_1}$ wird, die Achsentemperatur ϑ_0 und der Gradient $\mathfrak{E}$ bei Kühlung wachsen. Für $K_2 = 65000$ zeigt dies Fig. 7, in der $\sqrt{K_1}$ über ϑ_w aufgetragen ist, während an der Kurve die Achsentemperaturen vermerkt sind.

Man kann auch die Frage beantworten, wie bei festgehaltenem Strom der Bogen auf eine Wandkühlung reagiert. Zu diesem Zweck bestimmen wir aus den Fig. 1a–1c für einen festen K_2-Wert die zugehörigen K_1-Werte, die sich in den Wand- und Achsentemperaturen unterscheiden. Mit der Fig. 5 lassen sich ihnen die zu-

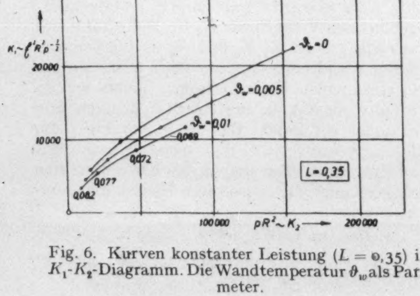


Fig. 6. Kurven konstanter Leistung ($L = 0{,}35$) im K_1-K_2-Diagramm. Die Wandtemperatur ϑ_w als Parameter.

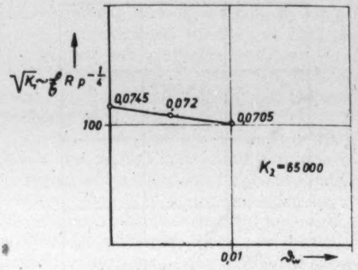


Fig. 7. Abhängigkeit des Gradienten $\mathfrak{E} \sim \sqrt{K}$ (p und $R =$ const) von der Wandtemperatur ϑ_w.

gehörigen Leistungen L zuordnen. Trägt man jetzt

$$\sqrt{K_1 \sqrt{K_2}} \sim \mathfrak{E} R^{3/2}$$

gegen

$$\frac{L}{\sqrt{K_1 \sqrt{K_2}}} \sim I R^{-3/2}$$

auf, indem man die Punkte die zu gleichen Wandtemperaturen gehören, miteinander verbindet, so erhalten wir Fig. 8. An den Kurvenpunkten stehen wieder die entsprechenden Maximaltemperaturen. Bei festgehaltenem Strom (Rohrradius und Druck konstant) steigt bei fallender Wandtemperatur sowohl die Achsentemperatur als auch der Gradient.

Wenn wir Fig. 1a–1c und Fig. 5 in der soeben behandelten Weise miteinander kombinieren, ergibt sich noch ein Weiteres. Da K_2 festgehalten

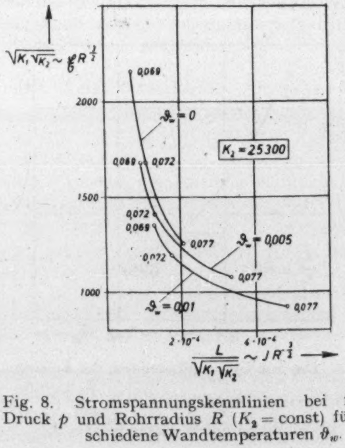


Fig. 8. Stromspannungskennlinien bei festem Druck p und Rohrradius R ($K_2 =$ const) für verschiedene Wandtemperaturen ϑ_w.

wird, fällt K_2/K_1 sobald K_1 steigt, d. h. wenn die Wandtemperatur sinkt. Daraus folgt (Fig. 5), daß für konstante Achsentemperatur mit sinkender Wandtemperatur die Leistung fällt, während der Gradient steigt.

2. Einfluß der Wandkühlung bei konstanter Gasmenge

Wie wirkt sich nun die Wandtemperatur bei einem abgeschmolzenen Entladungsgefäß, wenn also die Quecksilbermenge pro cm Rohrlänge konstant gehalten wird, auf die Entladung aus?

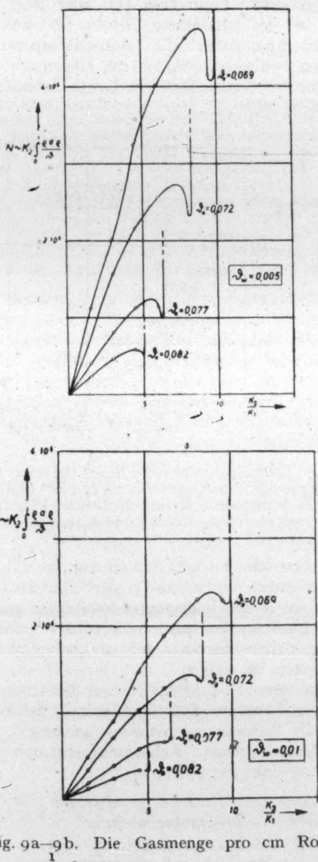


Fig. 9a–9b. Die Gasmenge pro cm Rohrlänge $N \sim K_2 \int_0^1 \frac{\varrho\, d\varrho}{\vartheta}$ als Funktion von K_2/K_1 für verschiedene Maximaltemperaturen ϑ_0 und die beiden Wandtemperaturen $\vartheta_w = 0{,}005$ und $\vartheta_w = 0{,}01$.

Die Gasmenge pro cm Rohrlänge N ist:

$$N = 2\pi R^2 \int_0^1 \frac{p}{kT} \varrho\, d\varrho = \frac{2 p \pi R^2}{e U_i} \int_0^1 \frac{\varrho\, d\varrho}{\vartheta}$$

$$\sim K_2 \int_0^1 \frac{\varrho\, d\varrho}{\vartheta}.$$

Das Integral kann für jede Kombination K_1, K_2, ϑ_0 ausgerechnet werden, wenn die Temperaturverteilung über den Rohrradius und vor allen Dingen auch die Wandtemperatur ϑ_w bekannt ist. Der Fall $\vartheta_w = 0$ muß unberücksichtigt bleiben, weil dann das Integral $\int_0^1 \frac{\varrho\, d\varrho}{\vartheta}$ unendlich würde. In den Fig. 9a–9b ist $N \sim K_2 \int_0^1 \frac{\varrho\, d\varrho}{\vartheta}$ für $\vartheta_w = 0{,}005$ bzw. $\vartheta_w = 0{,}01$ mit ϑ_0 als Parameter über K_2/K_1 aufgetragen.

Als ersten Fall betrachten wir $L = \text{const.}$ Aus der Fig. 5 gewinnen wir zu jedem ϑ_0 den zugehörigen K_2/K_1-Wert, aus den Fig. 9a–9b die Gasmenge pro cm Rohrlänge und aus den Fig. 1b–1c die K_1 und K_2 einzeln. Tragen wir dann

$$\sqrt{K_1 \sqrt{K_2}} \sim \mathfrak{E} R^{3/2}$$

über

$$N \sim K_2 \int_0^1 \frac{\varrho\, d\varrho}{\vartheta}$$

auf, so haben wir die der Fig. 6 entsprechende Darstellung, die Fig. 10. Sie gibt diese Kurven für $L = 0{,}35$. Bei festem Rohrradius und vorgegebener Gasmenge pro cm Rohrlänge steigt mit fallender Wandtemperatur bei konstanter Leistung die Achsentemperatur des Bogens, während (im Gegensatz zum Bogen, der bei kon-

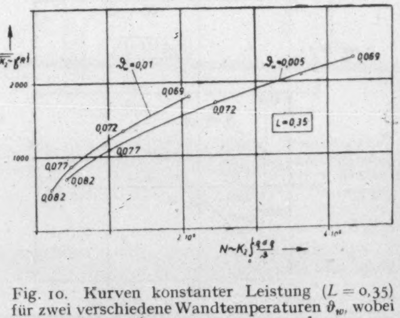


Fig. 10. Kurven konstanter Leistung ($L = 0{,}35$) für zwei verschiedene Wandtemperaturen ϑ_w, wobei $\sqrt{K_1 \sqrt{K_2}} \sim \mathfrak{E} R^{3/2}$ gegen $N \sim K_2 \int_0^1 \frac{\varrho\, d\varrho}{\vartheta}$ aufgetragen ist.

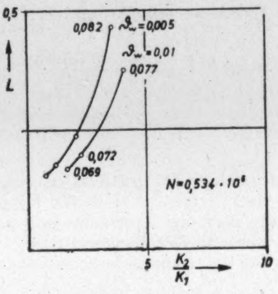


Fig. 11. Die Leistung L in Abhängigkeit von K_2/K_1 bei vorgegebener Gasmenge pro cm Rohrlänge ($N = 0{,}534 \cdot 10^6$) für die Wandtemperaturen $\vartheta_w = 0{,}005$ und $\vartheta_w = 0{,}01$.

stantem Druck betrieben wird) der Gradient fällt.

Im weiteren sind hier die Wirkungen der Wandkühlung bei festem Strom, bei festem Gradienten bzw. bei konstanter Achsentemperatur zu untersuchen. Hierzu bestimmen wir zuerst aus den Fig. 9a–9b die einem Wertepaar N, ϑ_0 zugeordneten K_2/K_1-Werte und aus Fig. 5 die zugehörigen L-Werte. Für $N = 0{,}534 \cdot 10^6$ ergibt sich so die Fig. 11, in der die auf diese Weise ermittelten L-Werte über K_2/K_1 aufgetragen sind, wobei wieder die zu gleichem ϑ_w gehörenden Werte miteinander verbunden wurden.

In der Fig. 12 sind diese Kurven im K_1-K_2-Diagramm aufgetragen. Man sieht deutlich: bei konstantem Rohrradius ($K_2 \sim p$) nimmt der Druck durch die Wandkühlung ab; auf dem asymptotischen Ast hingegen, wo fast über den ganzen Rohrquerschnitt eine konstante Temperatur herrscht, ist die Kühlung ohne Einfluß.

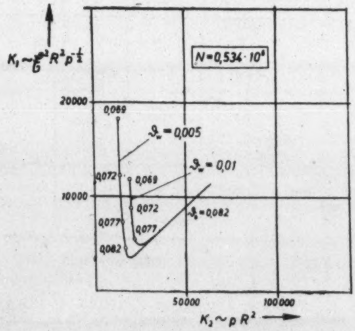


Fig. 12. Kurven konstanter Gasmenge pro cm Rohrlänge ($N = 0{,}534 \cdot 10^6$) im K_1-K_2-Diagramm für die Wandtemperatur $\vartheta_w = 0{,}005$ und $\vartheta_w = 0{,}01$.

Hierbei verdient noch der Umstand Beachtung, daß eine Änderung der Achsentemperatur im fallenden Ast der Entladung nur geringen Einfluß auf den Druck hat.

Zeichnet man Fig. 11 und 12 so um, daß

$$\sqrt{K_1 \sqrt{K_2}} \sim \mathfrak{E}\, R^{3/2}$$

gegen

$$\frac{L}{\sqrt{K_1 \sqrt{K_2}}} \sim J\, R^{-3/2}$$

aufgetragen ist, so erhalten wir die der Fig. 8 entsprechende Figur (Fig. 13). Hier zeigt sich, daß bei festgehaltenem Strom für sinkende Wandtemperaturen die Achsentemperaturen steigen, während (wieder im Gegensatz zum Bogen, der bei konstantem Druck brennt) der Gradient fällt.

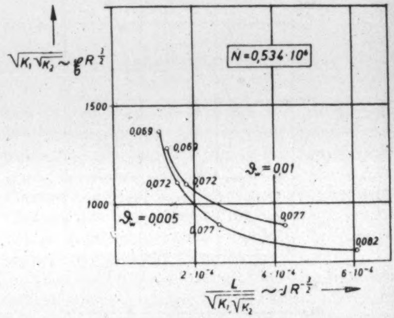


Fig. 13. Stromspannungskennlinien bei fester Gasmenge pro cm Rohrlänge ($N = 0{,}534 \cdot 10^6$) und konstantem Rohrradius R für die beiden Wandtemperaturen $\vartheta_w = 0{,}005$ und $\vartheta_w = 0{,}01$.

Geben wir den Gradienten vor, so fällt bei Kühlung auch der Strom. Dagegen sind die Temperaturen in der Bogenachse über einen großen Bereich beinahe konstant, um erst bei verhältnismäßig kleinen Strömen mit sinkender Wandtemperatur zu steigen.

Aus der Fig. 11 folgt (neben der schon bekannten Tatsache, daß für $L =$ const bei Kühlung die Achsentemperaturen zunehmen), daß bei festgehaltenen Achsentemperaturen die Leistung sinkt.

Literaturverzeichnis

1) W. Elenbaas, Physica **2**, 169, 1935.
2) G. Heller, Physics **6**, 389, 1935.
3) R. Rompe und P. Schulz, Zeitschr. f. Phys. **112**, 691, 1939.
4) R. Rompe und P. Schulz, Zeitschr. f. Phys. **113**, 10, 1939.

5) W. Weizel, Zeitschr. f. techn. Phys. **24**, 90, 1943.
6) G. Schmitz, Physik. Zeitschr. **44**, 129, 1943.
7) R. Rompe und M. Steenbeck, Ergebn. d. exakten Naturwiss. **18**, 353, 1939.
8) W. Elenbaas, Physica **2**, 757, 1935.
9) W. Weizel und G. Schmitz, Physik. Zeitschrift **44**, 383, 1943.
Man vergleiche noch:
10) F. Kesselring, ETZ. **55**, 92, 116, 165, 1934.
11) W. Elenbaas, ETZ. **57**, 1497, 1936.
12) F. Kesselring und F. Koppelmann, ETZ. **57**, 1498, 1936.
13) W. Elenbaas, Physica **3**, 219, 1936.
14) A. v. Engel und M. Steenbeck, Elektrische Gasentladungen, Bd. 2, 142, 1934.
15. C. G. Suits, Phys. Rev. (2) **57**, 1064, 1940.

Braunschweig, 10. November 1943.

(Eingegangen 15. Januar 1944)

Einwirkung von Gasentladungen auf Öle und Fettsäuren

Von A. Nikuradse und A. Berger

Zusammenfassung

Für die Untersuchung bleibender physikalisch-chemischer Veränderungen von Ölen und Fettsäuren in Entladungen mit Wasserstoff (8—10 Torr) wird eine Versuchsanordnung beschrieben. Mit eintretender Kondensation ist ein Ansteigen des spezifischen Gewichtes und des Molekulargewichtes verbunden. Der Zunahme der Dielektrizitätskonstante und Polarisation ist die Zunahme der Viskosität proportional, wobei polare Substanzen stärkere Änderungen zeigen. Das Dipolmoment reiner Ölsäuren wird zu $0{,}76 \cdot 10^{-18}$ ESE. gefunden, eine achtstündig behandelte Ölsäure weist ein Moment von $1{,}08 \cdot 10^{-18}$ ESE. auf. Die Steigerung der Viskosität durch die Entladung erfolgt bei Ölen und Fettsäuren ungleichmäßig. Im untersuchten Gebiet zeigen sich zwei Bereiche mit verschiedener Zunahme der Viskosität. Die Temperatur-Viskositätsabhängigkeit der behandelten Stoffe wird untersucht und einige allgemeine Beziehungen gefunden. Die Hydrierung der Öle und Fettsäuren wird durch Messung der Jodzahl verfolgt. Gleichzeitig mit der Hydrierung bilden sich neue ungesättigte Bindungen, so daß es zu einem Gleichgewichtszustand kommt. Bei den Karboxylgruppen der Fettsäuren zeigen sich chemische Veränderungen unter Abspaltung von Wasser.

Sind in einer Gasentladung organische Flüssigkeiten und Dämpfe anwesend, so werden diese in eigentümlicher Weise verändert. Diese Erscheinungen, die sich oftmals als Störungen bemerkbar machen, sind hier zum Gegenstand der folgenden Arbeit gemacht worden. Zähigkeit, dielektrisches Verhalten und Molekulargewicht der Flüssigkeiten, die den Entladungen ausgesetzt waren, wurden in Abhängigkeit von der Einwirkungszeit untersucht. An Hand von Jodzahl, Säurezahl ließen sich chemische Veränderungen verfolgen.

Die Behandlung mittels Gasentladung erfolgte an technischen Ölen: Rüböl von 93,4 *cP* bei 20,0° C, Leinöl von 50,2 *cP* bei 20,0° C und zum Vergleich als nichtfettes Öl wurde Paraffin flüssig *DAB* 6 (Kahlbaum, Präparat 73095) mit untersucht. Von chemisch einheitlichen Stoffen wurde Ölsäure rein $C_{17}H_{33}COOH$ als ungesättigte einbasische Fettsäure, außerdem von gleicher Kettenlänge die gesättigte Stearinsäure $C_{17}H_{35}$-$COOH$ gewählt.

Versuchsaufbau

Die Einwirkung der Entladung geschah hier entweder in strömenden Gasen (Wasserstoff) bei 8–10 Torr (Fig. 1) oder durch Entladung in eigenem Dampf (Fig. 2). Beide Gefäße sind den Siemensschen Ozonröhren nachgebildet, s. E. Tiede[1]). Bekannterweise bildet sich in ihnen die „stille Entladung" aus. Das ist bei Gasen eine elektrodenlose Glimmentladung, bei der die Glaswände als dielektrische Vorschaltwiderstände wirken.

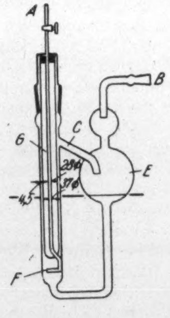


Fig. 1. Versuchsgefäß zur Behandlung von Ölen mit Wasserstoff (Schaumverfahren).

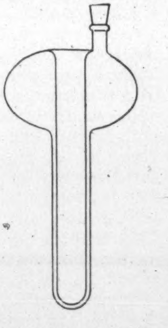


Fig. 2. Versuchsgefäß zur Behandlung von Ölen in einer Entladung im eigenen Dampf.

In der Apparatur 1 wird der Wasserstoff in *A* zugeführt, tritt durch ein Hartglasfilter *F* (Schott Gr. 1) in die zu behandelnde Flüssigkeit

1) Über Ozongeräte und Einwirkung der stillen elektrischen Entladung berichtet die Zusammenfassung von E. Tiede im Handbuch der Arbeitsmethoden in der organischen Chemie, II. Bd., 2. Hälfte, S. 1560—1585, 1925.

ein. Der Wasserstoffgasdruck und die durchströmende Gasmenge werden konstant gehalten. Beim Aufsteigen der Blasen wird Öl mitgenommen und fließt durch den Überlauf *C* wieder in den Behälter *E*. Es entsteht ein stetiger Kreislauf, dessen Geschwindigkeit sich erhöht, wenn nach Anlegen des Feldes das „Aufschäumen" einsetzt. *B* ist der Anschlußstutzen für die Vakuumpumpe. Das Entladungsgefäß steht etwa zur Hälfte in einem Behälter mit leitendem Wasser, das die Außenelektrode bildet. Als Innenelektrode dient der mit Wasser gefüllte Raum *G*. Die Glaswandungen (etwa 1 mm) bilden dabei die dielektrischen Vorschaltstrecken, die zur Stabilisierung der Entladung notwendig sind. Sie verbrauchen den größten Teil der Spannung, wogegen die Brennspannung der Entladung gering ist. Die Glaswandungen der Versuchsgefäße werden durch den Aufprall der Ladungsträger angegriffen. Zuweilen ist die Zerstörung so stark, daß besonders bei Gefäßen nach Fig. 2 Bruch eintritt.

Beim Arbeiten ohne Fremdgas (Fig. 2) ist zu beachten, daß das elektrische Feld zugleich mit dem Einschalten der Vakuumpumpe angelegt wird. Mit fortschreitender Evakuierung tritt ein Aufschäumen ein, das gleichzeitig den Beginn der Entladung kennzeichnet. Diese Art der Entladung und das „Schäumen" halten sich selbst aufrecht; die Entladung spaltet aus dem Öl Wasserstoff ab, nachdem die gelösten Gase ausgetrieben sind. Bei starker Begrenzung des Entladungsstromes zeigte es sich, daß nach einigen Minuten von unten her eine Grenzschicht zwischen Öl und Schaum sich ausbildete, die sich immer weiter nach oben verschob, bis die Entladung nur noch in einer Millimeter dicken Zone der Oberfläche vor sich ging, wobei die Stromstärke bis auf nahezu Null sich verminderte. Das elektrische Feld reichte nur aus, um gelöste Fremdgase zu befreien, aber nicht um Wasserstoff abzuspalten. Diese Erscheinung wurde zu einer Schnellprüfmethode für Isolieröle von Th. Rummel[2]) ausgebaut. Für die Wasserstoffabspaltung muß eine bestimmte Mindestfeldstärke überschritten werden.

Zum Betrieb der Entladungen wird Mittelfrequenz von 500 oder 1000 Hz benutzt, die etwa auf 15 kV herauftransformiert wird. Die Ausgangsspannung wird primärseitig durch Regeltransformatoren eingestellt. Die Stromstärke im Versuchsgefäß zeigt ein in die Erdleitung geschaltetes Milliamperemeter an. Vor dem Versuchsgefäß im Hochspannungskreis liegt ein Ohmscher Vorschaltwiderstand. Er liefert einen Teil der Wirkkomponente der Gesamtspannung, deren am Gefäß liegender Anteil durch Vektoraddition von Ausgangsspannung und gemessener Gefäßspannung gefunden wird. Wirkleistung und $\cos\varphi$ im Versuchskreis können so ermittelt werden. Während einer Versuchsreihe sind die genannten elektrischen Größen nach Möglichkeit konstant gehalten worden, soweit nicht ihre Abhängigkeit untersucht wurde.

Beim Einschalten zündet die Entladung im Gasraum, in dem sie sich in bekannter Weise aus der anfänglich vorhandenen geringen Zahl von Ionen durch Stoßmultiplikation bei genügend hoher Feldstärke aufbaut. Durch den Aufprall der Ladungsträger und durch die mechanisch-elektrostatische Wirkung des Feldes wird Wasserstoff nebst einer geringen Menge von Kohlenwasserstoffradikalen befreit, vgl. A. Nikuradse[3]) und Th. Rummel[4]). Die Radikale vereinigen sich zu niederen Kohlenwasserstoffen gasförmiger Art. Um eine wirksame Beeinflussung durch die Entladung zu erzielen, muß für eine möglichst große Grenzfläche Flüssigkeit-Gas gesorgt werden. Durch das oben geschilderte Schaumverfahren (H. Becker[5]) wurde dies gewährleistet. Beim Arbeiten ohne zusätzliches Fremdgas bildet der befreite Wasserstoff neben den Dampfmolekülen der Flüssigkeit die Entladungsphase.

Dielektrische Messung

Im Laufe der Behandlung steigt bei allen untersuchten Flüssigkeiten die Dichte verschieden stark an. Fig. 3 sei als Beispiel angeführt. Dies dürfte auf die mit der Abspaltung von Wasserstoff parallel gehende Kondensation der Kohlenwasserstoffketten zurückzuführen sein. Die Wasserstoffabspaltung tritt auch bei Wasserstoffzusatz auf, desgleichen bei anderen Fremdgasen und erst recht bei Entladungen im eigenen Dampf. Zu erwarten ist folgender Verlauf der Kondensation

$$C_nH_{2n+2} + C_mH_{2m+2} = H_2 + C_{n+m}H_{2(n+m)+2}.$$

Schreitet man in der Reihe der normalen Paraffine zu längeren Ketten, so wächst das spezifische Gewicht von C_5H_{12} 0,62632 zu C_6H_{14} 0,6599 an und so fort. Bei größeren Kohlenwasserstoffmolekülen, etwa bei $C_{16}H_{34}$, ist die Zunahme des spezifischen Gewichtes vier- bis fünfmal geringer. Später angeführte Messungen des Molekulargewichtes von behandelter Ölsäure ergaben Erhöhungen um das Doppelte und mehr, je nach

2) Th. Rummel, Zeitschr. f. Elektrochem. **47**, 120, 1941.

3) A. Nikuradse, Arch. f. Elektrotechn. **28**, 2, 95, 1934.

4) Th. Rummel, Wiss. Veröff. d. Siemens-Konz. 275, 1940.

5) H. Becker, Wiss. Veröff. d. Siemens-Konz. V 1, 160, 1926 und VIII, 199, 1929.

Dauer und Intensität der Entladung. Dies wurde bereits durch Messungen von H. Becker[6]), L. Hock und C. L. Nottebohm[7]) nachgewiesen. Der Ausdehnungskoeffizient behandelter Substanzen vermindert sich wenig, als Beispiel seien die Werte für Ölsäure angeführt.

$7{,}58 \cdot 10^{-4}$ Ölsäure unbehandelt;
$7{,}43 \cdot 10^{-4}$ Ölsäure 120 min behandelt;
$7{,}30 \cdot 10^{-4}$ Ölsäure 720 min behandelt.

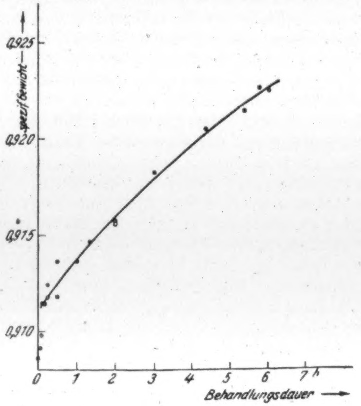


Fig. 3. Spezifisches Gewicht von Rüböl in Abhängigkeit von der Dauer der Entladung.
Behandlungsdaten:
63 g Rüböl; I = 7,5 mA;
Wirkleistung 23 → 28 Watt; $\cos\varphi = 0{,}35$–$0{,}46$

Wenig untersucht wurde bisher die Dielektrizitätskonstante dieser Flüssigkeiten. Messungen an photochemisch veränderten Ölen und Fetten geben B. P. Caldwell und H. F. Payne[8]) an. Sie benutzten die Dielektrizitätskonstante als analytisches Hilfsmittel. E. Berl und H. Umstätter[9]) haben an voltolisiertem Mineralöl und Gemischen den zeitlichen Verlauf der Dielektrizitätskonstante beobachtet. Th. Rummel[10]) hat an fetten Ölen Dielektrizitätskonstante und Verlustwinkel als Funktion der Frequenz mit der Temperatur gemessen. Beim Rüböl wird der polare Charakter durch die Behandlung verstärkt. Durch die starke Steigerung der Zähigkeit wird die Beweglichkeit der Ladungsträger kleiner, dielektrische Verluste nehmen gleichfalls ab. Bei Mineralölen fand Th. Rummel das gegenteilige Verhalten.

Die Dielektrizitätskonstante und Viskosität steigen stets mit der Dauer der Entladung, die Änderung der ersten ist jedoch verhältnismäßig klein. Die Messung der Dielektrizitätskonstante wurde daher nach der Schwebungsmethode vorgenommen. Diese Methode wurde von L. Ebert und E. Waldschmidt[11]) angegeben. In einem quarzgesteuerten Schwingungskreis wird eine konstante Frequenz von $1 \cdot 10^6$ Hz erzeugt, die Schwingung eines zweiten Kreises der ersten überlagert und hierdurch eine Schwebungsfrequenz hervorgerufen. Der zweite Kreis enthält den Versuchskondensator, der aus drei koaxialen Nickelzylindern, die in einem Glasgefäß eingeschmolzen sind, besteht. Bei genauer Abstimmung beider Kreise ist die Schwebungsfrequenz Null, daneben liegen Schwebungsgebiete von Tonfrequenz. Über einen Verstärker wird der Schwebungston direkt hörbar gemacht. Bei außerordentlich kleinen Veränderungen wurde eine zweite Überlagerung mit einem elektromagnetischen Stimmgabelgenerator angewendet und die Schwebung gezählt. Das Einbringen einer dielektrischen Flüssigkeit in das Gefäß ändert die Kapazität des Versuchskondensators, damit auch die Frequenz des zweiten Kreises. Ein Verstellen der Drehkondensatoren ist erforderlich, um das Tonminimum wieder herzustellen. Hierbei ist die Änderung der Kondensatoren ein direktes Maß für die Dielektrizitätskonstante der untersuchten Flüssigkeit. Die Apparatur wird entweder durch Einbringen von Flüssigkeiten von genau bekannter Dielektrizitätskonstante in die Versuchszelle oder durch Normalkondensatoren geeicht. Man erhält eine Eichkurve mit Skalenteilen des Drehkondensators als Funktion der Dielektrizitätskonstante, im zweiten Fall als Funktion der Kapazität in Zentimeter.

Die gemessenen Dielektrizitätskonstantenwerte sind in Fig. 4 dargestellt. Am stärksten ist der Anstieg der Dielektrizitätskonstante bei Rüböl und Ölsäure. Um die Veränderung beim Paraffin zu zeigen, ist für die Darstellung ein kleinerer Maßstab gewählt worden. Ebenso ist bei gleicher elektrischer Beanspruchung die Zunahme der Viskosität bei fetten Ölen und Fettsäuren erheblich stärker als bei Paraffin. Auch diese Tatsache bedeutet, daß Zusammenhänge zwischen innerer Reibung und elektrischen Kräften bestehen.

6) H. Becker, Wiss. Veröff. d. Siemens-Konz. V 1, 160, 1926.
7) L. Hock und C. L. Nottebohm, Kolloidchem. Beihefte Bd. XXI, Heft 6–8.
8) B. P. Caldwell und H. F. Payne, Ind. Eng. Chem. **33**, 954, 1941.
9) E. Berl und H. Umstätter, Kolloidchem. Beihefte **34**, 1–79.
10) Th. Rummel, Wiss. Veröff. d. Siemens-Konz. 275, 1940.
11) L. Ebert und L. Waldschmidt, Zeitschr. phys. Chem., Bodenstein-Festband 101, 1931.

Von Rüböl und Ölsäure wurde die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante einzelner Proben gemessen. Mit steigender Temperatur nimmt die Dielektrizitätskonstante ab, wofür sich bei der Temperaturabhängigkeit der

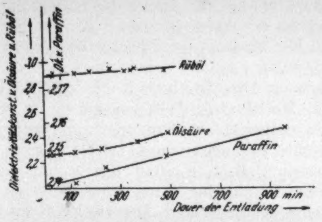


Fig. 4. Dielektrizitätskonstante von Rüböl, Ölsäure und Paraffinöl in Abhängigkeit von der Dauer der Entladung (Paraffin anderer Maßstab!).

Behandlungsdaten (s. Anm.):
Rüböl 63 g; I = 7,5 mA; cos φ = 0,31 → 0,46; Wirkleistung 18 → 28 Watt
Ölsäure 141 g; I = 7,5 mA; cos φ = 0,35 → 0,48; Wirkleistung 23 → 28 Watt
Paraffinöl 141 g; I = 7,5 mA; cos φ = 0,40 → 0,43; Wirkleistung 23 → 25 Watt.

Viskosität eine interessante Parallele ergeben wird. Die Dielektrizitätskonstante des Rüböles nimmt stärker mit der Temperatur ab als die der Ölsäure, was auf ein größeres elektrisches Moment des Glyzeridmoleküls hinweist. In Fig. 5 ist anstatt der Dielektrizitätskonstante der Bruch P/M des Rüböls als Funktion von $1/T$ aufgetragen, wobei P = Polarisierbarkeit, M = Molekulargewicht des Rüböls und T absolute Temperatur bedeuten. Zwischen der Polarisierbarkeit P und der Dielektrizitätskonstante ε besteht die bekannte Beziehung nach Clausius-Mosotti, die von P. Debye in die folgende erweiterte Form gebracht wurde:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\,\frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_L \left[\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right]. \qquad (1)$$

N_L ist die Loschmidtsche Zahl, k die universelle Gaskonstante, α die Molekularpolarisation und μ das Dipolmoment. Für das behandelte Rüböl liegt der Wert P/M, wie Fig. 5 zeigt, höher als im reinen Zustand. L. Hock und C. L. Nottebohm[12]) fanden, daß das Molekulargewicht bei Rüböl infolge der Behandlung anwächst. Jedoch muß die Polarisierbarkeit wesentlich mehr als das Molekulargewicht gewachsen sein, da auch die P/M-Werte höher liegen als vor der Behandlung. Bei niedrigen Temperaturen sinkt die P/M-Kurve ab. Da nicht anzunehmen ist, daß P bei niedrigeren Temperaturen kleiner wird, ist das Absinken wohl auf Assoziation des behandelten Rüböls bei tieferen Temperaturen zurückzuführen.

Bei der Untersuchung behandelter Fettsäuren wurden Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt. Bestimmungen des Molekulargewichtes mit Hilfe der Beckmannschen Gefrierpunktsmethode von reinen Fettsäuren in Benzol lieferten stets zu hohe Werte durch die Neigung der Fettsäuren, sich anzulagern. Ändert man z. B. den Gehalt der Fettsäure im Benzol, so ist zu erwarten, daß bei der Konzentration Null durch Extrapolation sich das wahre Molekulargewicht ergibt. Auch hier wurden Werte erhalten, die von den formelmäßig zu erwartenden abwichen. – In der Arbeit von E. Eichwald und Vogel[13]) werden von elektrisch behandelter Ölsäure nach der Beckmannschen Methode ohne Extrapolation Molekulargewichte bestimmt. Bei der Behandlungsdauer Null müßten sie den Wert 282 für die reine Ölsäure erhalten. Die Verlängerung ihrer Behandlungskurve für die Dauer Null ergab jedoch den Wert 440. – Die von K. Rast[14])

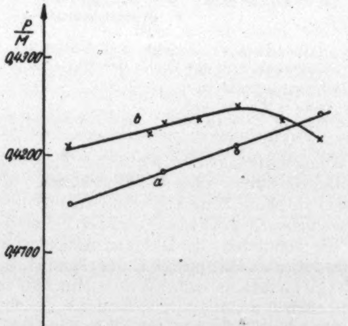


Fig. 5. P/M (Polarisation/Molekulargewicht) als Funktion der reziproken absoluten Temperatur für Rüböl; behandelt ×, unbehandelt ○.

Behandlungsdaten:
63 g Rüböl, Dauer 480 min; I = 7,5 mA; Wirkleistung 18,5 Watt; cos φ = 0,304.

Anm.: Zu den Daten ist zu sagen, daß die zu behandelnde Menge entsprechend dem Volumen der Versuchsgefäße gewählt wurde. Der cos φ, ermittelt aus den Spannungswerten, die am Ende des Versuchs abgelesen wurden, zeigte einen deutlichen Gang; er stieg mit der Dauer des Versuches an.

12) L. Hock und C. L. Nottebohm, loc. cit.

13) E. Eichwald und Vogel, Zeitschr. angew. Chem. **35**, 305, 505, 1922.

14) K. Rast zit. in Ullmann, Molekülgrößenbestimmungen hochpolymerer Naturstoffe. S. 46 ff. Dresden und Leipzig 1936.

eingeführte Mikromolekulargewichtsmethode mit Hilfe von Kampfer oder Bornylamin als Lösungsmittel führte gleichfalls zu keinen besseren Ergebnissen.

Nun wurde noch die Methode der spezifischen Viskosität zur Ermittlung des Molekulargewichtes nach H. Staudinger[15]) herangezogen. Unter der spezifischen Viskosität versteht man die relative Viskositätserhöhung, die bei dem gelösten Stoff gegenüber dem reinen Lösungsmittel auftritt. Die spezifische Viskosität bei einer bestimmten Konzentration setzt sich additiv aus den spezifischen Viskositäten der einzelnen CH_2-Gruppen bei Paraffinen zusammen. Bei Derivaten der normalen Paraffine, wie Estern und Ketonen, die noch eine Fremdgruppe im Molekül haben, tritt noch ein Viskositätsbetrag der Fremdgruppe hinzu, der bei homologen Vertretern stets die gleiche Größe hat. Es ist:

$$\frac{\eta}{c} = \eta_{spez} = n \cdot y + x\,, \qquad (2)$$

dabei ist c die Konzentration des zu untersuchenden Stoffes, n die Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül. In Tetrachlorkohlenstoff sind die Fettsäuren als langgestreckte Doppelmoleküle gelöst. Es ist daher:

$$\eta_{spez} = 2\,ny + x \qquad (3)$$

anzusetzen mit $y = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$ und $x = 4 \cdot 10^{-3}$. Nach dieser Methode ergaben eine Reihe höherer Fettsäuren und Alkohole in reinem Zustande Molekulargewichte mit einem Fehler von etwa $\pm$ 12 Proz. Die Messungen wurden wiederholt mit Pyridin als Lösungsmittel. Hierbei werden bei den gleichen unbehandelten Substanzen etwas bessere Ergebnisse erzielt. Im Pyridin sind die Fettsäuren nicht als koordinative, sondern als normale Moleküle gelöst. Zur Berechnung wird daher Formel (2) benutzt, x hat hierbei den besonders hohen Wert von $16 \cdot 10^{-3}$.

Die spezifische Viskosität von behandelten Ölsäureproben in 1,4prozentiger Konzentration von Pyridin und Tetrachlorkohlenstoff wird bestimmt und hieraus das Molekulargewicht berechnet. In Annäherung ergibt sich ein etwa lineares Ansteigen des Molekulargewichtes in dem untersuchten Bereich (s. Fig. 6). Im allgemeinen liegen die mit Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel gewonnenen Werte höher als die mit Pyridin.

Zur Bestimmung des Dipolmomentes wird für die unbehandelte Ölsäure der Wert 282 und für die behandelte Probe (480 min $\cos\varphi = 0{,}48$, Wirkleistung 28 Watt) der Wert von 550 eingesetzt, der sich aus Fig. 6 ergibt. Mit diesen Werten ist in Fig. 7 die Polarisation P als Funktion

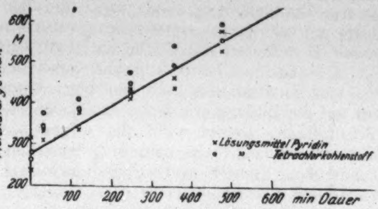


Fig. 6. Molekulargewicht in Abhängigkeit von der Dauer der Entladung für Ölsäure. Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff ○. Lösungsmittel Pyridin ×. Jeder Punkt Mittel aus 10 Messungen.

der reziproken absoluten Temperatur dargestellt. Beide Proben zeigen Temperaturabhängigkeit, die der vorher angeführten Debyeschen Gleichung entspricht. Das Dipolmoment der reinen Ölsäure berechnet sich daraus zu $0{,}76 \cdot 10^{-18}$ ESE. und das der behandelten Ölsäure zu $1{,}08 \cdot 10^{-18}$ ESE. Durch die Einwirkung der Entladung steigt also das Moment, noch stärker ist der Einfluß bei der Polarisierbarkeit, wie man an den Ordinatenabschnitten sieht.

C. T. Zahn[16]) führt das elektrische Moment bei den Fettsäuren sowie bei einigen Fettsäure-

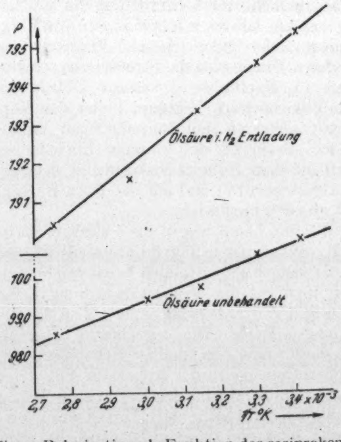


Fig. 7. Polarisation als Funktion der reziproken absoluten Temperatur für Ölsäure unbehandelt (untere Kurve); Ölsäure 480 min Dauer (obere Kurve).

Behandlungsdaten:
141 g Ölsäure; I = 7,5 mA; Wirkleistung 28 Watt; $\cos\varphi = 0{,}48$.

15) H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Zellulose. S. 56ff. Verlag Springer 1932.

16) C. T. Zahn, Physik. Zeitschr. 33, 370, 1932.

estern auf kleine Drehschwingungen der *OH*-Gruppe in dem Karboxylrest *COOH* zurück. Er berechnet ein Moment von $3{,}5 \cdot 10^{-18}$ ESE. für die freie Drehbarkeit der Säuregruppe, die allerdings erst bei einer errechneten Temperatur von 20000° K auftreten würde. Die unterhalb von 450° K beobachtete Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation ist nach dem obigen Autor nur auf die Bildung von Doppelmolekülen zurückzuführen. Deutet man die gemessenen Momente auf diese Weise, dann ist festzustellen, daß durch die Einwirkung der Entladung weitere Assoziationen stattfinden.

Viskosimetrische Messungen

Die auffälligste Veränderung dielektrischer Flüssigkeiten durch Entladungen tritt bei der Viskosität η ein. Man beobachtet sowohl eine reversible Zunahme der Viskosität, die mit dem Abschalten des elektrischen Feldes verschwindet, als auch eine ständige Erhöhung, über deren Beobachtung im folgenden berichtet wird. In einer zähen Flüssigkeit erfolgt das Strömen paralleler Schichten unter dem Einfluß einer Kraft K nach dem Newtonschen Ansatz: $K = \eta \cdot F \cdot \frac{dv}{dz}$, wobei F die berührende Fläche, $\frac{dv}{dz}$ den Geschwindigkeitsgradient bedeutet. Die Messung der Viskosität geschieht durch Ermittlung der Fallzeit einer langsam fallenden Kugel in einem schräggestellten Meßzylinder (Höppler-Viskosimeter). In anderen Fällen wird die Strömungsgeschwindigkeit in Kapillaren gemessen (Ubbelohde-Holde-Viskosimeter). Letzteres bietet den Vorteil, mit kleineren Substanzenmengen auszukommen. Bezüglich der weiteren Einzelheiten sei auf die dem Höppler-Viskosimeter beigegebene Druckschrift[17]) und auf das Buch B. Berl und Lunge[18]) hingewiesen.

Rüböl und Leinöl zeigen einen ähnlichen Viskositätsverlauf, der in Fig. 8 dargestellt ist. Bei Ölen, die länger als 7 Stunden behandelt waren, erhielt man bei der Viskositätsmessung keine eindeutigen Werte. Dies lag einerseits an der Behandlungsmethode. Die regelmäßige Umwälzung, die für eine gleichmäßige Behandlung der gesamten Ölmenge in der Apparatur Fig. 1 vor sich gehen muß, fand bei den auftretenden hohen Viskositäten nicht mehr statt. Das Öl wurde örtlich sehr stark und dauernd beansprucht, während andere Ölteile überhaupt nicht mehr in die Entladungsstrecke gelangten. Andererseits gibt das Viskosimeter bei der besonderen hier auftretenden Art der Viskosität keine kommensurablen Werte mehr. In Fig. 8 sind daher nur die gesicherten Werte bis zu einer Behandlungsdauer von 6 Stunden eingetragen.

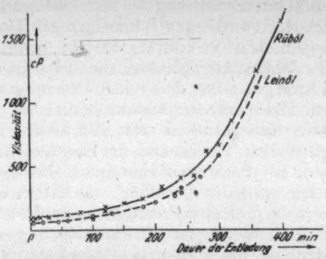


Fig. 8. Viskosität in Abhängigkeit von der Dauer der Entladung für Rüböl ×; Leinöl ○.
Behandlungsdaten:
Rüböl 63 g; I = 7,5 mA;
Wirkleistung 23 → 28 Watt; cos φ = 0,35 → 0,46;
Leinöl 63 g; I = 7,5 mA;
Wirkleistung 26 → 30 Watt; cos φ = 0,50 → 0,57.

Der Kurvenverlauf zeigt, daß die Steigerung der Viskosität nicht gleichmäßig erfolgt. Nach einer langsamen Zunahme tritt von einer Behandlungszeit von etwa 4 Stunden an ein stärkeres Anwachsen auf. In Fig. 9 ist die Zunahme der Viskosität mit der Zeit in *cP/h* als Funktion der Dauer der Entladung für Leinöl aufgetragen. Offenbar sind zwei Bereiche mit verschieden starker Viskositätszunahme zu unterscheiden, die bei 3–4 Stunden Behandlungszeit ineinander übergehen. Fast die gleiche funktionelle Abhängigkeit erhält man, wenn der

Fig. 9. Änderung der Viskosität in der Zeiteinheit als Funktion der Dauer der Entladung für Leinöl. Behandlungsdaten die gleichen wie bei Fig. 8.

Logarithmus der Viskosität als Funktion der Dauer der Entladung aufgetragen wird, was aus einfachen mathematischen Beziehungen heraus verständlich ist. Innerhalb der linearen Teile der Kurve gilt weitgehend, daß der Logarithmus der

17) Gebrauchsanweisung zum Höppler-Viskosimeter hrsg. Fa. Haake, Medingen b. Dresden.

18) E. Berl und Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden: Mineralöle und verwandte Produkte, Bd. IV. Verlag Springer. 1933.

Viskositätszunahme proportional der elektrischen Wirkarbeit (Wattmin)/Gramm Substanz ist, eine Beziehung, die auch von Th. Rummel[19]) angeführt wird. Berechnet man nach dem vorher Gesagten die Proportionalitätskonstante, die zugleich ein Maß für die Steilheit der Kurve ist, so ergeben sich folgende Werte:

Rüböl $k_1 = 0{,}00650$, $k_2 = 0{,}0104$
Leinöl $k_1 = 0{,}00705$, $k_2 = 0{,}0120$
Ölsäure $k = 0{,}00436$,

wobei k_1 für den ersten und k_2 für den zweiten Bereich gilt.

Während alle behandelten Öle im ersten Bereich eine Zähigkeit zeigen, deren Verhalten dem Newtonschen Ansatz entspricht, treten bei Ölen mit längerer Behandlungsdauer Inhomogenitäten auf: Beim Gießen zeigen sich Gleitflächen, und Klumpen werden gebildet, deren Größe mit zunehmender Einwirkung der Entladung steigt (z. B. bei einem 6stündig behandelten Öl etwa 2 cm³). Wird ein Klumpen festgehalten, so reißt ein freihängender Teil von etwa 0,75 cm³ nicht ab, sondern deformiert sich elastisch. Vom Knick der Kurven in Fig. 9 an tritt also eine deutlich erkennbare Strukturbildung auf. Hiermit wird auch die Viskositätsmessung ungenauer. Dies tritt immer dann auf, wenn kolloide Flüssigkeiten mit ausgeprägter Strukturviskosität gemessen werden sollen. Die Kapillarviskosimeter, auch das Höppler-Viskosimeter, haben einen verhältnismäßig engen Strömungsquerschnitt, geben also Fehlanzeigen durch die Verschiebungselastizität. Sobald die Elastizitätserscheinungen auftreten, stimmen die Angaben von zwei verschieden großen Kugeln im Höppler-Viskosimeter nicht mehr überein. Das sechsstündig behandelte Rüböl zeigt eine Viskosität zwischen 1400 und 1900 cP. Nach einer Filtration durch einen Jenaer Glasfilter $G2$ sank die Viskosität auf 1082 cP. Ein 9,5 Stunden behandeltes Rüböl ergab einen Wert von 4130 cP, der mit Kugel II gemessen werden mußte, da die sonst bei höheren Zähigkeiten benutzte Kugel III nach einer Fallstrecke von einigen Zentimetern stecken blieb. Eine Sättigung der Viskositätskurve konnte nicht festgestellt werden, trotzdem Viskositäten bis zu etwa 50000 cP gemessen wurden. Mit längeren Behandlungszeiten bilden sich in immer stärkerem Maße feste Bestandteile, die sich außer in warmen Nitrobenzol kaum in anderen üblichen Lösungsmitteln lösten.

Die Ölsäure, eine aus 17 Kohlenstoffatomen aufgebaute Kohlenwasserstoffkette, besitzt in der Mitte eine Doppelbindung. Sie ist bei Zimmertemperatur flüssig (Schmelzpunkt 14° C). In der Entladung heften sich zwei Wasserstoffatome an das Molekül und wandeln es in die gesättigte Stearinsäure (Schmelzpunkt 62° C) um. Zunächst bleibt die Stearinsäure in Lösung, scheidet sich aber dann in kleinen Blättchen aus. Die Zunahme der Viskosität wird durch diese Hydrierung, deren Verlauf im nächsten Abschnitt dargestellt ist, nur zum Teil erklärt. Wie sich aber aus Messungen an Gemischen aus Ölsäure ergibt, zeigen diese nur eine geringe Erhöhung der Viskosität gegenüber der reinen Ölsäure. Der Hauptteil der Viskositätssteigerung dürfte ebenso wie bei Ölen durch die parallel vor sich gehende Kondensation und Polymerisation verursacht sein. Bei der Ölsäure erfolgte die Messung der Viskosität (Fig. 10) bei 40,5° C; bei dieser

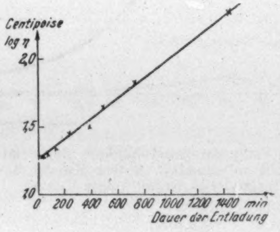


Fig. 10. Viskosität in Abhängigkeit von der Dauer der Entladung von Ölsäure.

Behandlungsdaten:
Ölsäure 141 g; I = 7,5 mA;
Wirkleistung 23 → 28 Watt; cos φ 0,35 → 0,48.

Temperatur war die gebildete Stearinsäure noch in Lösung, auch Strukturviskositäten wurden nicht beobachtet. Bei erhöhter Temperatur wandert der Knick der Viskositätskurve beim behandelten Lein- und Rüböl nach längeren Behandlungszeiten.

Von Ölsäure und den technischen Ölen wurde die Temperaturabhängigkeit einiger Proben gemessen. Fig. 11 stellt als Beispiel den Verlauf bei Rüböl im linearen Maßstab dar. Trägt man den Logarithmus der Viskosität als Funktion der reziproken absoluten Temperatur auf, so ist bei allen untersuchten Stoffen eine deutliche Krümmung der Kurven zu bemerken. Diese ist gering bei Ölsäure (Fig. 12). Bei den behandelten Proben der Ölsäure können durch das Nichtausscheiden der gebildeten Stearinsäure (Unterkühlung) Unregelmäßigkeiten auftreten.

Auf das Viskositätsverhalten von Flüssigkeiten wenden E. Karrer und Nutting[20]) thermodynamische Beziehungen an. Sie gehen davon aus, daß die Kohäsionskräfte durch

19) Th. Rummel, Wiss. Veröff. d. Siemens-Konz. 275, 1940.

20) E. Karrer und Nutting, zit. in E. Berl und Umstätter, Kolloidbeihefte **34**, 1–79.

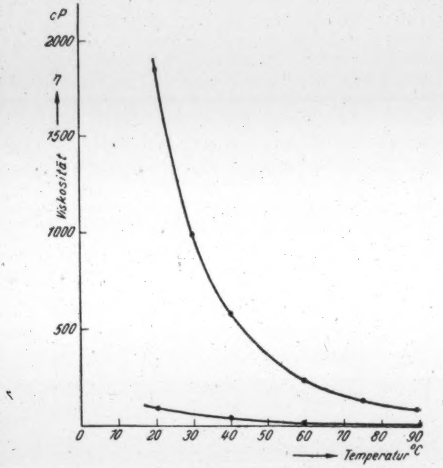


Fig. 11. Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Rüböl unbehandelt (untere Kurve), 8stündig behandeltes Rüböl (obere Kurve).

Behandlungsdaten:
Rüböl 63 g; $I = 7{,}5$ mA;
Wirkleistung 18,2 Watt; $\cos\varphi = 0{,}304$.

Wärmestöße der Moleküle gelockert werden. Die Stoßzahl der Moleküle (aus der Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsfunktion berechnet) ist proportional der reziproken Viskosität, unter der Voraussetzung, daß während des Reibungsvorganges keine physikalisch-chemischen Veränderungen auftreten. Damit leiten sie die Beziehung

$$\ln \frac{1}{\eta} = A - \frac{Q}{kT} \qquad (4)$$

ab, wobei Q die Kohäsionswärme eines Moleküls (in Lösungen ist Q die Solvatationswärme), k die universelle Gaskonstante, A eine von Form und

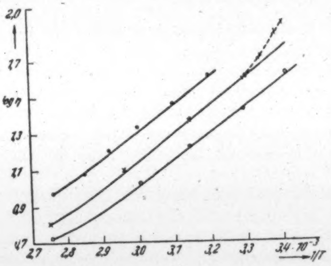


Fig. 12. Temperaturviskositätskurven von Ölsäure.

Behandlungsdaten:
141 g Ölsäure; $I = 7{,}5$ mA;
Wirkleistung 28 Watt; $\cos\varphi = 0{,}48$
● 480 min Dauer, × 240 min Dauer, ○ unbehandelt.

Größe des Moleküls abhängige Konstante bedeuten. In der obigen Beziehung stellt der Ausdruck Q/kT die Konkurrenz zwischen Kohäsions- und Wärmeenergie dar. Durch Betrachtung von Platzwechselvorgängen in Flüssigkeiten erhält W. Holzmüller[21]) eine weitgehendere Beziehung von folgender Form:

$$\eta = \frac{(1-\alpha^2)\Delta t \cdot G}{2}\left(q_1 e^{\frac{U_1}{kT}} + q_2 e^{\frac{U_2}{kT}} + q_3 e^{\frac{U_3}{kT}} + \cdots\right). \qquad (5)$$

Hierbei stellen die Exponentialausdrücke Relaxationszeiten dar, $q_1, q_2 \ldots$ die Anzahl der Moleküle, die diese Relaxationszeiten besitzen, G der Schubmodul, Δt die Stoßzeit, α ein Faktor < 1, der die Einwirkung der Nachbarmoleküle kennzeichnet. Die Moleküle befinden sich in Potentialmulden, durch Wärmestöße kann ein Teil der Moleküle die Potentialschwelle überwinden. Durch eine angreifende Kraft ändert sich die potentielle Energie der Mulden so, daß ein Fließen eintreten kann. Für Flüssigkeiten sind die Relaxationszeiten nahezu gleich, dann ergibt eine kurze Umrechnung die obige Beziehung von E. Karrer und Nutting, wobei der Konstante A ein angebbarer physikalischer Sinn zukommt.

Indem man die potentielle Energie Q eines Moleküls setzt: $Q = E \cdot V$, definiert man eine räumliche Energiedichte E und eine Raumerfüllung V des Moleküls. Die räumliche Energiedichte läßt sich entweder durch verteilte Ladungen σ oder in Form der molekularen Feldstärke f darstellen.

$$E = \frac{1}{8\pi} f^2 = 2\pi\sigma^2. \qquad (6)$$

Der wahre Rauminhalt ist nach Clausius-Mosotti gleich der Polarisation P. Die umgeformte Gleichung (4) lautet:

$$\left.\begin{aligned} \ln\eta &= A + \frac{2\pi\sigma^2(\varepsilon-1)M}{RT(\varepsilon+2)d} \\ &= A + \frac{f^2(\varepsilon-1)M}{8\pi RT(\varepsilon+2)d} \end{aligned}\right\} \qquad (7)$$

21) W. Holzmüller, Physik. Zeitschr. **42**, 281, 1941.

oder bei Verwendung der Debyeschen Beziehung (1) ist:

$$\ln \eta = A + \frac{f^2 N_L}{6RT}\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right). \qquad (7a)$$

Aus den angegebenen Gleichungen und den Messungen lassen sich einige Folgerungen ziehen:

1. Unter den gleichen Bedingungen haben Dipolflüssigkeiten höhere Zähigkeit als nichtpolare.
2. Die Zunahme der Viskosität bei gleicher Energiezufuhr durch die elektrische Entladung ist der Änderung der Dielektrizitätskonstante und der Polarisation proportional. Auch hier zeigen Dipolflüssigkeiten stärkere Veränderungen der Viskosität, Dielektrizitätskonstante und Polarisation als Nichtpolare (s. Fig. 4).
3. Die Viskositätstemperaturkurven zeigen bei größeren Bereichen durchgehend Krümmungen. Sie sind zurückzuführen auf die Temperaturabhängigkeit der Dipolflüssigkeiten und auf Assoziationen, die bei steigender Temperatur gelockert werden. Unter diesen Umständen ist nicht mit konstantem Q zu rechnen, so daß auch die Feldstärke f nicht ermittelt werden kann. Mit der Änderung des Volumens ändert sich auch die Formkonstante A, die nicht berechnet werden kann.
4. Eine konvexe Krümmung der Temperaturviskositätskurve bedeutet eine Verringerung der Raumerfüllung mit steigender Temperatur.
5. Bei gleicher Polarisation, innerer Feldstärke und Temperatur ändert sich der Logarithmus der Viskosität proportional mit dem Molekulargewicht (höhere Homologe).

Chemische Veränderungen durch die Entladung

Der ionisierte oder angeregte Wasserstoff in einer solchen Entladung zeigt hydrierende Eigenschaften. Die Hydrierung geschieht sowohl durch zugeführten Wasserstoff als auch durch den im elektrischen Feld abgespaltenen Wasserstoff. Fette Öle, die im Säurerest Doppelbindungen besitzen, werden in gesättigte Glyzeride übergeführt. Zu erkennen ist dies an der Erhöhung des Schmelzpunktes. Zur genauen Untersuchung dient die Jodzahlbestimmung, die ein Maß für die Zahl der Doppelbindungen darstellt. Die Jodzahl wurde nach der Methode von J. A. Wijs[22]) bestimmt.

Die erhaltenen Jodzahlen sind für Rüböl in einer Wasserstoffentladung in Fig. 13 dargestellt und zeigen den zu erwartenden Abfall. Die Ölsäure wurde einer länger dauernden Behandlung

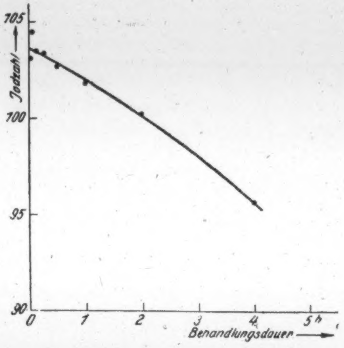


Fig. 13. Jodzahl als Funktion der Dauer der Entladung bei Rüböl.

Behandlungsdaten:
Rüböl 63 g; I = 7,5 mA;
Wirkleistung 23 → 28 Watt; cos φ = 0,35 → 0,46.

unter verschiedenen Bedingungen unterworfen (Fig. 14). Ein nur schwaches Absinken der Jodzahl tritt ein, wenn die Entladung im eigenen Dampf erfolgt, trotz erhöhter elektrischer Leistung. In einer Wasserstoffentladung müßte die Hydrierung der Ölsäure als Reaktion erster Ordnung verlaufen. Berechnet man ihre Konstante, so zeigt es sich, daß sie mit wachsender Zeit kleiner wird. Auch die mittlere Kurve der Fig. 14

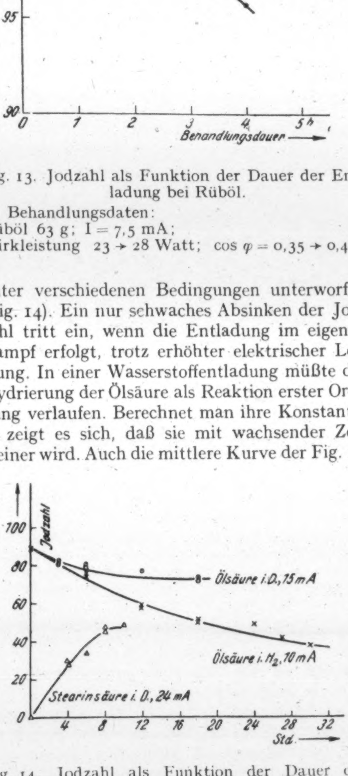


Fig. 14. Jodzahl als Funktion der Dauer der Entladung.

Behandlungsdaten:
Wasserstoffentladung: Ölsäure 141 g; I = 10 mA; Wirkleistung 32,3 → 35 Watt; cos φ = 0,34 → 0,37
Entladung im eigenen Dampf: Ölsäure 63 g; I = 15 mA; Wirkleistung 42 → 45 Watt; cos φ = 0,27 → 0,29
Entladung im eigenen Dampf: Stearinsäure 45 g; I = 24 mA; Wirkleistung 73,8 → 80 Watt; cos φ = 0,25 → 0,27; Badtemperatur 70° C.

22) J. A. Wijs, Berichte chem. Ges. **31**, 750, 1896.

zeigt, daß die Abnahme der Jodzahl geringer ist, als es dem Exponentialgesetz entsprechen würde. Daraus ist zu schließen, daß ein der Hydrierung entgegengesetzter Vorgang wirksam sein muß. Mit der Hydrierung zugleich werden durch die Entladung am Ölsäuremolekül neue ungesättigte Bindungen geschaffen. Wird die Stearinsäure im eigenen Dampf behandelt, so ist ein merkliches Anwachsen der Jodzahl zu beobachten. Dieses ist größer als zu erwarten wäre, wenn man sich vorstellt, daß, um eine Doppelbindung zu

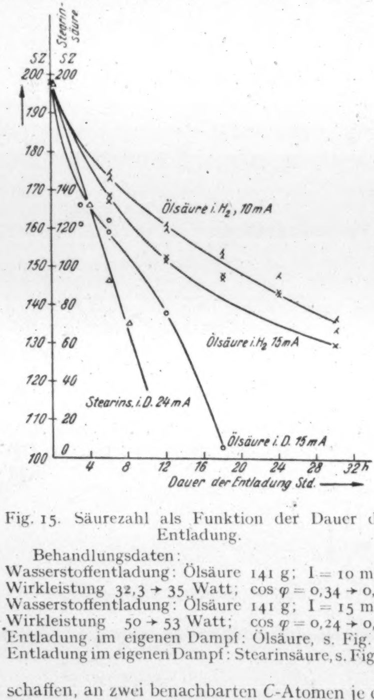


Fig. 15. Säurezahl als Funktion der Dauer der Entladung.

Behandlungsdaten:
Wasserstoffentladung: Ölsäure 141 g; I = 10 mA; Wirkleistung 32,3 → 35 Watt; cos φ = 0,34 → 0,37
Wasserstoffentladung: Ölsäure 141 g; I = 15 mA; Wirkleistung 50 → 53 Watt; cos φ = 0,24 → 0,26
Entladung im eigenen Dampf: Ölsäure, s. Fig. 14
Entladung im eigenen Dampf: Stearinsäure, s. Fig 14

schaffen, an zwei benachbarten *C*-Atomen je ein *H*-Atom freigemacht werden muß. Es ist daher anzunehmen, daß auch dann Doppelbindungen auftreten, wenn die Wasserstoffabspaltung an entfernter liegenden *C*-Atomen der Kohlenwasserstoffkette stattfindet. Durch sofortiges Austauschen der freien Bindung tritt der ungesättigte Zustand ein. Bei länger dauernden Entladungszeiten wird sich ein Gleichgewichtszustand zwischen der Hydrierung und der Schaffung neuer Doppelbindungen einstellen.

An der Karboxylgruppe traten chemische Veränderungen auf, wie man aus dem Verhalten von Säure- und Verseifungszahl schließen kann (Fig. 15). Bei einer Entladung in Wasserstoff sank die Säurezahl fast exponentiell ab. Die Verseifungszahl, die den gleichen Ausgangswert besaß, ging nach kurzer Einwirkung der Entladung um 20 Proz. herunter, blieb aber dann in dieser Höhe und zeigte starke Schwankungen im Gegensatz zur Säurezahl (Verseifungszahlen nicht dargestellt). Die Abnahme der Säurezahl bei einer Entladung im eigenen Dampf war sowohl bei der Ölsäure als auch bei der Stearinsäure sehr stark. In Arbeiten von Y. Iwamoto[23]), der die Einwirkung von Entladungen auf Fettsäuren untersuchte, ist eine Abnahme der Säurezahl nur um etwa 2 Proz. beobachtet worden, obgleich ebenfalls im Gegensatz zu unseren Messungen die Jodzahl von Ölsäure von 90 fast linear bis auf 14,2 heruntergeht. Eine Erklärung dieser Widersprüche ist nicht gefunden worden.

Zwischen Versuchsgefäß und Vakuumpumpe waren bei einem Teil der Versuche zwei mit Trockeneis und Methanol betriebene Kühlfallen eingebaut. In diesen kondensierte sich Wasser. Sowohl die untersuchte Substanz als auch der Wasserstoff waren gut getrocknet. Der Wasserstoff wurde außerdem durch Vorschalten eines mit *Cu*-Spänen beschickten Verbrennungsofens sauerstofffrei gemacht, bevor er in die Entladung eintrat. Die Wasserabscheidung zeigte sich ebenfalls bei einer Entladung im eigenen Dampf. Die Bildung von Wasser und das Absinken der Säurezahlen können etwa wie folgt erklärt werden: Zwei Karboxylgruppen der Fettsäuremoleküle treten unter Wasserabspaltung zu einem Anhydrid zusammen (Fall II) oder an einer Säuregruppe findet Hydrierung zum Aldehyd bzw. Alkohol statt (Fall I). Die folgende Tabelle zeigt die beobachteten und berechneten Wassermengen:

Zeit Std.	Säurezahl Mittelwert	gH_2O gemessen	gH_2O berechnet I	gH_2O berechnet II	
12	160,5	0,9	1,66	0,83	Ölsäure in Wasserstoffentladung
18	153,5	3,85	1,97	0,98	
24	145,5	5,6	2,31	1,15	
12	138	2,6	1,24	0,62	Ölsäure im eigenen Dampf
18	103,5	3,3	1,95	0,97	
4	133	0,8	0,85	0,42	Stearinsäure im eigenen Dampf
6	92	0,95	1,36	0,68	
8	71,4	1,25	1,63	0,81	

Die Behandlungsdaten sind die gleichen wie bei Fig. 15. Bei der Rechnung wurde angenommen, daß im Fal I eine Säuregruppe eines Fettsäuremoleküls mit dem Wasserstoff der Entladung

23) Y. Iwamoto, Journ. Chem. Ind. Japan, Teil I, **32**, 259, 1929; Teil II, **32**, 359, 1929.

unter Bildung von einem Molekül Wasser reagiert, im Fall II bilden zwei Fettsäuremoleküle ein Molekül Wasser. Bei den Entladungen in Wasserstoff wurde die gebildete Wassermenge aus der Gewichtsdifferenz des Versuchsgefäßes ermittelt. Diese liegt höher, da sich die Ölsäure um das Gewicht des abgespaltenen Wasserstoffes vermindert hatte. Aus den angeführten Zahlen sieht man, daß die abgeschiedene Wassermenge der Abnahme der Säurezahl entspricht, die Reaktion verläuft wahrscheinlich nach Fall I. Damit ist erwiesen, daß auch die Karboxylgruppe der Fettsäuren durch die Entladung verändert wird.

Technische Hochschule Berlin, Laboratorium für Elektronen- und Ionenlehre, Dezember 1943.

(Eingegangen 1. Januar 1944)

Ungedämpfte Schwingungen zweier gekoppelter Torsionspendel

Von J. Zahradníček

Gekoppelte Schwingungen zweier ungedämpfter Gravitationspendel wurden von Oberbeck[1]) beschrieben. Allgemeine Fälle der gekoppelten Schwingungen hatte besonders M. Wien[2]) behandelt. Stockmann[3]) hatte sich mit dem Fall zweier gekoppelter elastischer Schwinger mit longitudinalen Schwingungen beschäftigt. Hier werden Schwingungen zweier ungedämpfter Torsionspendel mit Kraftkoppelung beschrieben, welche an einem oben und unten befestigten Stahldraht in einer Vertikale aufgehängt sind[4]).

Wenn D_1, D_0, D_2 Drehmomente — Torsionselastizitäten — der Aufhängungsdrähte von den Längen l_1, l_0, l_2 bedeuten, wenn Θ_1, Θ_2 die Trägheitsmomente der Pendel, φ, χ ihre Ablenkungen aus der Gleichgewichtslage und φ', χ' ihre Geschwindigkeiten sind, dann gilt für die gekoppelten ungedämpften Pendel folgende Energiegleichung

$$\tfrac{1}{2}\Theta_1\varphi'^2 + \tfrac{1}{2}\Theta_2\chi'^2 + \tfrac{1}{2}D_1\varphi^2 + \tfrac{1}{2}D_2\chi^2 + \tfrac{1}{2}D_0(\varphi-\chi)^2 = A^2;$$

die zugehörigen Lagrangeschen Gleichungen lauten

$$\Theta_1\varphi'' + D_1\varphi + D_0(\varphi-\chi) = 0\,,$$
$$\Theta_2\chi'' + D_2\chi + D_0(\chi-\varphi) = 0\,.$$

Die Lösungen dieser Gleichungen

$$\varphi = \alpha\sin\Omega t\,,\quad \chi = \beta\sin\Omega t$$

führen zur charakteristischen Gleichung für die Koppelungsfrequenzen Ω und die Eigenfrequenzen ω_1, ω_2 der beiden Systeme in der Form

$$\Omega^4 - (\omega_1^2+\omega_2^2)\,\Omega^2 + \omega_1^2\omega_2^2 - \frac{D_0^2}{\Theta_1\Theta_2} = 0\,,$$

wobei die Eigenfrequenzen

$$\omega_1^2 = \frac{D_1+D_0}{\Theta_1}\,,\quad \omega_2^2 = \frac{D_2+D_0}{\Theta_2}$$

bei festgehaltener Masse (Θ_1 bzw. Θ_2) nach dem Beispiele von Kossel[5]) eingeführt sind. Statt des letzten Gliedes $D_0^2 : \Theta_1\Theta_2$ kann in voriger Gleichung

$$C\,\omega_1^2\omega_2^2 = \frac{D_0\omega_1^2\omega_2^2}{(D_1+D_0)(D_2+D_0)}$$

gesetzt werden; wenn die Aufhängungsdrähte vom gleichen Durchmesser sind, dann ist der Koppelungskoeffizient

$$C = \frac{l_1\,l_2}{(l_1+l_0)(l_2+l_0)}\,.$$

Für die Koppelungsfrequenzen Ω erhalten wir den Ausdruck

$$\Omega^2 = \frac{\omega_1^2+\omega_2^2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\omega_1^2-\omega_2^2}{2}\right)^2 + C\,\omega_1^2\omega_2^2}\,;$$

diese Form hat den Vorteil, daß zur Bestimmung der Koppelungsfrequenzen Ω_1, Ω_2 die Messungen der Eigenfrequenzen ω_1, ω_2 und der Wert des Koppelungskoeffizienten C genügen.

In einer Meßreihe handelte es sich um gekoppelte Torsionspendel von den Längen $l_1 = 7{,}90$ cm, $l_0 = 123{,}1$ cm, $l_2 = 8{,}20$ cm; der Durchmesser der benützten Stahldrähte betrug 0,3 mm. Daraus folgt der Wert von $C = 3{,}76_8 \cdot 10^{-3}$. Die Pendelkörper bestanden aus zwei Messingstäbchen von der Masse 36,1 g, Länge 1,50 cm und Durchmesser 1,95 cm, die verschiebbar eingesetzt wurden. Das untere Pendel hatte konstante Periode $T_2 = 3{,}68_5$ sec, beim oberen Pendel

1) A. Oberbeck, Ann. d. Phys. **34**, 1041, 1888.
2) M. Wien, Ann. d. Phys. **61**, 151, 1897.
3) W. Stockmann, Physik. Zeitschr. **31**, 939, 1930.
4) Ein Spezialfall der gekoppelten Torsionspendel befindet sich im Handbuch von Bouasse, Pendule, spiral, diapason, II, 394, Paris 1920. Vgl. auch R. Koštál, Sitzungsber. d. tschech. Akad. d. Wiss. **44**, 1935.
5) W. Kossel, Physik. Zeitschr. **32**, 172, 1931.

wurde das Trägheitsmoment durch verschiebbare Massen geändert und dadurch die Eigenperiode T_1 zwischen den Werten $3{,}63_0$ sec bis $7{,}25_5$ sec erzielt. Die Koppelungsfrequenzen Ω wurden nach der oberen Formel berechnet.

In folgenden Autogrammen (Fig. 1) sind die gekoppelten Schwingungen von fünf verschiedenen Fällen auf photographischem Wege aufgenommen. Der autographische Zylinder ($L = 9$ cm, $2r = 9$ cm) hatte dabei eine Umlaufdauer von

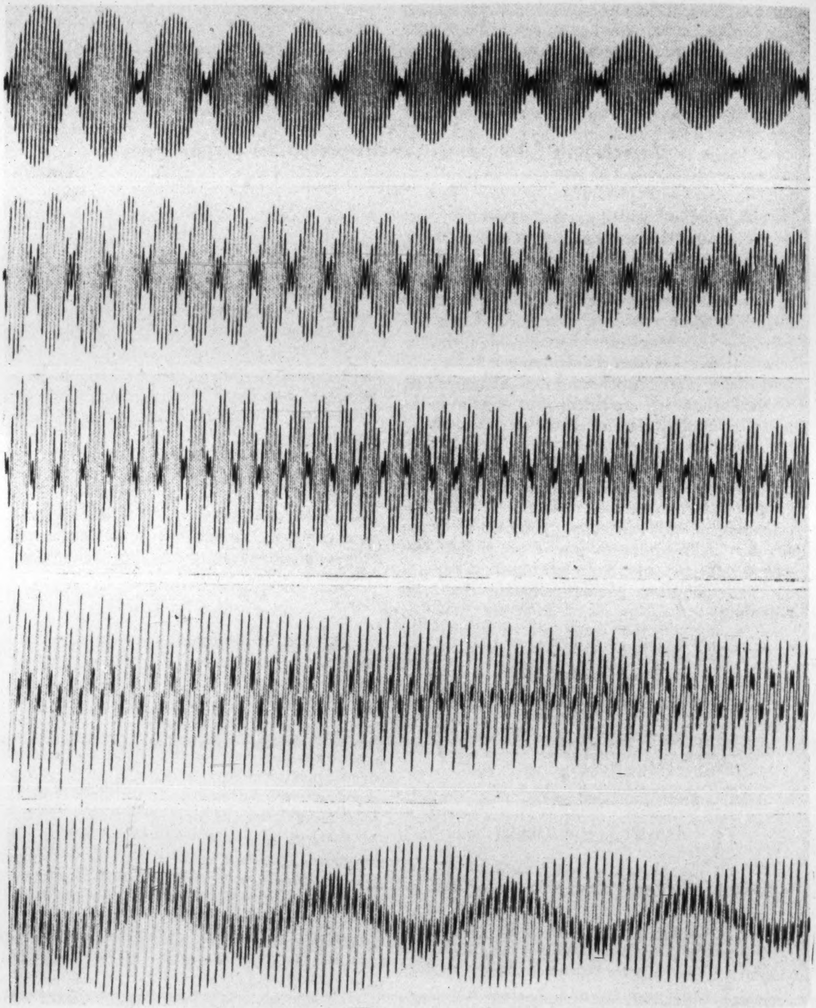


Fig. 1. Autogramme zweier gekoppelter Torsionspendel mit konstanter Eigenfrequenz ω_2, mit konstantem Koppelungskoeffizient C und veränderlicher Eigenfrequenz ω_1.

12 Minuten. Die zugehörigen Messungen sind in folgender Tabelle enthalten.

Tabelle I

Frequenzen von gekoppelten Schwingungen zweier ungedämpfter Torsionspendel

$T_2 = 3{,}68_5$ sec, $\omega_2^2 = 2{,}907_2$ sec^{-2}, $C = 3{,}76_6 \cdot 10^{-3}$

T_1 sec	ω_1^2 sec^{-2}	Ω_1 sec^{-1}	Ω_2 sec^{-1}	$\Delta\Omega$ sec^{-1}	$\Delta N/12$ min^{-1}
3,630	2,996	1,770	1,664	0,106	12,2
4,065	2,389	1,721	1,528	192	22,0
4,354	2,083	1,713	1,434	279	32,0
6,210	1,024	1,707	1,009	698	80,0
7,255	0,750	1,704	0,8639	840	96,3

Die Richtigkeit des vorigen Ausdruckes für die Koppelungsfrequenzen kann durch Ausmessen der Autogramme, und zwar aus der Schwebungszahl Δn erwiesen werden; es ist nämlich

$$\Delta\Omega = \Omega_1 - \Omega_2 = 2\pi\Delta n\,.$$

Auf die ganze Länge des Autogrammes, d. i. auf die Dauer von 12 Minuten entfallen im ganzen

$$\Delta N = 12 \cdot 60\,\Delta n$$

Schwebungen. In der Tabelle I sind neben den Eigenfrequenzen ω_1 die beiden Koppelungsfrequenzen $\Omega_{1,2}$, deren Differenz $\Delta\Omega$ und die Zahl der Schwebungen ΔN enthalten, d. i. die Anzahl der charakteristischen Minima im ganzen Autogramme (während 12 Minuten). Die von den Autogrammen abgelesene Anzahl der Schwebungen ΔN stimmt mit den berechneten Werten gut überein.

Ganz ähnliche Verhältnisse entstehen, wenn man die Trägheitsmomente Θ_1, Θ_2 und die Längen l_1, l_2 unverändert behält und nur die mittlere) Länge l_0 ändert, z. B. $l_1 = l_2 = 5$ cm, $l_0 = 150$, 75, 35, 15, 5 cm. In diesen Fällen ist $\omega_1 = \omega_2 = \omega_0$; die Koppelung wird fester und fester. Die zugehörigen Autogramme sind ähnlich wie in der Fig. 1.

Aus den gemessenen Werten der Eigenfrequenzen ω und der Anzahl der Schwebungen ΔN kann der Koppelungskoeffizient C berechnet werden. Auch dieser Wert ist mit dem früher angegebenen in guter Übereinstimmung. Es sei ausdrücklich bemerkt, daß in den oberen Fällen (Fig. 1) die Koppelung konstant war.

Wenn das gekoppelte System von Torsionspendeln am unteren Ende frei ist, d. i. $l_2 = \infty$, dann ist

$$C = \frac{l_1}{l_1 + l_0}\,;$$

in diesem Falle entsteht lose Koppelung, wenn l_0 gegen l_1 groß ist. Nach der Form des Autogrammes erkennt man, ob die Koppelung fest oder lose ist, besonders in dem Falle, wenn man die Eigenfrequenzen ω einander gleich wählt. Mit diesem Spezialfall $\omega_1 = \omega_2$ haben sich gewöhnlich die Autoren beschäftigt. So war es auch bei Bouasse[4]).

Ein besonderer Vorteil der Torsionspendel im Vergleich zu den Gravitationspendeln (Oberbeck, M. Wien) und den elastischen Pendeln (Stockmann) besteht darin, daß ihre Periode in weiten Grenzen von der Amplitude unabhängig ist.

Diese Arbeit wurde durch Unterstützung des Nationalforschungsrates in Prag — Národní Rada Badatelská — ermöglicht.

Brünn XII, Februar 1943.

(Eingegangen 11. Februar 1943)

Anwendung des Impulssatzes auf Kreis- und Wurfbewegung

Von H. Greinacher

Vorbemerkung über die Bezeichnung Impuls. In der Literatur wird mit Impuls bald der Kraftantrieb $\int_1^2 \mathfrak{K}\,dt$, bald die Bewegungsgröße $m\mathfrak{v}$ bezeichnet. Solange man sich auf den Sonderfall des Kraftantriebes aus der Ruhelage heraus beschränkt, führt dies zu keinem Streit, da vermöge des Impulssatzes beide Ausdrücke einander gleich sind. Für den allgemeinen Fall jedoch, für den $\int_1^2 \mathfrak{K}\,dt = m\mathfrak{v}_2 - m\mathfrak{v}_1$ ist, darf $\int \mathfrak{K}\,dt$ nicht mit $m\mathfrak{v}$ identifiziert werden. Die Bezeichnung Impuls sollte daher, wenn nicht Mißverständnisse entstehen sollen, für den einen der beiden Ausdrücke vorbehalten bleiben. Nun sprechen einerseits Gründe dafür, $m\mathfrak{v}$ den Namen Impuls zuzuerkennen, anderseits ist diese Bezeichnung für die Kraftwirkung so naheliegend, daß sie nur schwer aus diesem Sprachgebrauche zu verdrängen sein wird, wie denn auch im Laufe der langen Jahre keine eindeutige Entscheidung eingetreten ist. Mehr Aussicht auf Erfolg scheint mir hier eine Regelung der Bezeichnungsfrage zu versprechen, die soweit als möglich beiden Herkommen gerecht wird. Eine solche könnte in der Weise getroffen werden, daß man $\mathfrak{K}\,dt$ als Kraftantrieb oder Kraftimpuls und $m\mathfrak{v}$ als

Bewegungsgröße oder **Bewegungsimpuls** bezeichnet. In Fällen, wo es sich überhaupt nur um die eine Größe handelt, oder wo sonst Mißverständnisse ausgeschlossen sind, könnte dann die abgekürzte Bezeichnung Impuls gebraucht werden. Im folgenden soll so verfahren werden.

1. Impulssatz und Kreisbewegung

Zumeist wird der Impulssatz $\mathfrak{K}\,\mathrm{d}t = \mathrm{d}m\mathfrak{v}$ in Verbindung mit dem Prinzip: actio = reactio als Impulserhaltungssatz verwendet. Das Zeitintegral der Kraft $\int \mathfrak{K}\,\mathrm{d}t$ läßt sich im allgemeinen auch nicht berechnen, da $\mathfrak{K}$ gewöhnlich nicht als Funktion der Zeit, sondern des Ortes gegeben ist. Indessen kann man es doch für gewisse einfache Fälle angeben, so für die Kreisbewegung, wo $\mathfrak{K}$ sich nur der Richtung, nicht der Größe nach ändert, und beim schiefen Wurf, wo $\mathfrak{K}$ überhaupt konstant ist. Im ersteren Fall ist die Summierung vektoriell, im letzteren algebraisch vorzunehmen. Es dürfte nicht ganz überflüssig sein, diese beiden Beispiele zu behandeln, schon weil über die Anwendung des Impulssatzes auf nicht nur stoßartige, sondern auch länger dauernde Kraftwirkungen nicht überall volle Klarheit zu herrschen scheint und dann auch, weil die Anwendung auf die Wurfbewegung zu der wohl einfachsten Ableitung der Wurfgesetze führt.

Wir berechnen zunächst den Kraftantrieb, den eine Masse m (Fig. 1) auf dem Wege AB erfährt. Der elementare Kraftimpuls $\mathrm{d}J = \mathfrak{K}\,\mathrm{d}t$

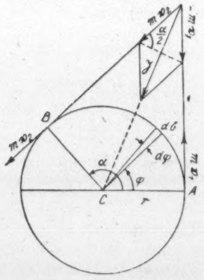


Fig. 1. Anwendung des Impulssatzes auf die Kreisbewegung.

auf dem Wege $\mathrm{d}b$ hat die Richtung nach dem Zentrum C. Er hat für alle $\mathrm{d}b$ denselben Betrag, ändert aber mit φ kontinuierlich seine Richtung. Aus Symmetriegründen liegt die Resultierende J in Richtung der Winkelhalbierenden $\alpha/2$. Wir bilden daher die Komponenten $\mathrm{d}J$ in dieser Richtung und addieren algebraisch. Der Betrag von $\mathfrak{K}\,\mathrm{d}t$ in Richtung $\alpha/2$ ist

$$K\,\mathrm{d}t\cos\left(\frac{\alpha}{2}-\varphi\right)$$

und der Betrag des resultierenden Kraftimpulses

$$|J| = I = \int_0^\alpha K\,\mathrm{d}t\cos\left(\frac{\alpha}{2}-\varphi\right). \qquad (1)$$

Da die Winkelgeschwindigkeit $\omega = \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t}$, so ist dies auch

$$I = \frac{K}{\omega}\int_0^\alpha \mathrm{d}\varphi\cos\left(\frac{\alpha}{2}-\varphi\right),$$

$$\text{d. h. } I = 2\frac{K}{\omega}\sin\frac{\alpha}{2}. \qquad (2)$$

Der Kraftimpuls nimmt also bis $\alpha = 180°$ zu bis zum Werte $2\frac{K}{\omega}$ und nimmt dann in gleicher Weise wieder ab bis auf Null bei einem vollen Umlauf. Trägt man $I = f(\alpha)$ in Richtung CB auf (nicht in Richtung J, d. h. der Winkelhalbierenden), so erhält man eine brezelförmige Kurve[1]). Nach dem Impulssatz haben wir ferner:

$$J = \int_0^\alpha \mathfrak{K}\,\mathrm{d}t = m\mathfrak{v}_2 - m\mathfrak{v}_1. \qquad (3)$$

Wir erhalten also den Kraftantrieb ein zweites Mal als Summe der beiden Vektoren $m\mathfrak{v}_2$ und $-m\mathfrak{v}_1$. Die Resultierende J hat, wie aus Fig. 1 unmittelbar hervorgeht, den Wert

$$I = 2mv\sin\frac{\alpha}{2}. \qquad (4)$$

Danach ist

$$2\frac{K}{\omega}\sin\frac{\alpha}{2} = 2mv\sin\frac{\alpha}{2}$$

oder

$$K = mv\omega. \qquad (5)$$

Die Anwendung des Impulssatzes führt also unter Berücksichtigung von $\omega = \frac{v}{r}$ zur Ableitung der bekannten, für die Zentralkraft geltenden Beziehung

$$K = \frac{mv^2}{r}. \qquad (5a)$$

Die Betrachtung zeigt ferner, daß bei der Kreisbewegung trotz des Kräfteantriebs J die Bewegungsgröße stets denselben Wert beibehält und nur ihre Richtung ändert. Man kann natürlich auch noch direkt zeigen, daß jederzeit, wenn J den Wert (2) besitzt,

$$|m\mathfrak{v}_2| = |m\mathfrak{v}_1 + J| = mv_1 \qquad (6)$$

ist. In diesem Zusammenhange sei auch eine Anwendung des Impulssatzes auf die Kreisbewe-

1) S. Zeitschr. f. d. phys. u. chem. Unterricht **50**, 141, 1937.

gung erwähnt, die sich in der 2. Auflage des Lehrbuches der Physik von O. D. Chwolson (Braunschweig 1918), Bd. I, 1, S. 86 findet. Dort wird die Integration nicht vektoriell durchgeführt, sondern es werden die Absolutbeträge $|\mathfrak{K}\,dt|$ und $|d\,m\mathfrak{v}|$ einander gleichgesetzt, und der Impulssatz wird in der Weise angewendet:

$$\int |\mathfrak{K}\,dt| = \int |d\,m\mathfrak{v}|\,. \tag{7}$$

Nun muß zwar die Summe der Beträge der Elementarvektoren auf beiden Seiten gleich sein, aber diese Ausdrücke stellen weder den Kraftimpuls noch die Zunahme der Bewegungsgröße dar. Für die linke Seite von Gleichung (7) findet der Verfasser $K\tau$ (τ = Umlaufszeit) oder wegen $\omega = \frac{2\pi}{\tau}$: $2\pi \frac{K}{\omega}$ und entsprechend für die rechte Seite $2\tau m v$. Da die Gleichung (7) zutrifft, kommt auch Beziehung (5) richtig heraus. Indessen ist die Auslegung nicht zulässig. Der Kraftimpuls auf einem Umlauf kann nicht $\frac{2\pi K}{\omega}$ betragen. Er muß Null sein, da ja wieder der Anfangszustand erreicht, d. h. der Vektor $m\mathfrak{v}$ wieder gleich wird.

Diese Bedingung wird von unserer Gleichung (2) erfüllt. Indessen scheint diese zunächst dem Satz von der Erhaltung des Impulses zu widersprechen, wonach ja überhaupt keine Impulsvermehrung eintreten kann. Nun ist der kreisende Massenpunkt kein abgeschlossenes System. Die Kraft $\mathfrak{K}$ wirkt nach actio = reactio auf das Kraftzentrum, z. B. die Drehachse, zurück. Auf diese wird der Impuls — J übertragen. Die Achse, die mit der Unterlage bzw. der Erde verbunden ist, führt daher selbst eine entgegengesetzte kreisende Bewegung aus. Nur ist diese infolge der großen Erdmasse verschwindend klein. Aber im Prinzip ist es wegen des Impulserhaltungssatzes unmöglich, einen Massenpunkt in einem Kreise herum zu bewegen. Man müßte schon gleichzeitig zwei einander diametral gegenüberliegende Massenpunkte verwenden, oder dann einen um eine Hauptträgheitsachse rotierenden Körper. In diesem Fall ist die Gesamtbewegungsgröße gleich Null und bleibt gleich Null. Hingegen besitzt das System ein Impulsmoment, welches für zwei einander konjugierte Massenpunkte (r = Kreisradius) den Wert $2\,m\mathfrak{v}r$ besitzt.

2. Die Formeln für den schiefen Wurf aus dem Impulssatz

Da $\mathfrak{K}$ für die ganze Wurfbahn der Größe und Richtung nach konstant ist (Schwerkraft), ist die Anwendung des Impulssatzes hier besonders einfach. Für den Kraftantrieb $\int_1^2 \mathfrak{K}\,dt$ erhält man direkt

$$|J| = I = mg\tau\,, \tag{8}$$

wo τ die Wurfzeit bedeutet. Nach dem Impulssatz ist aber auch $J = m\mathfrak{v}_2 - m\mathfrak{v}_1$. Man hat also $m\mathfrak{v}_2$ und $-m\mathfrak{v}_1$ zu addieren. Hierbei ist das folgende zu bedenken. Da A und B (Fig. 2) in

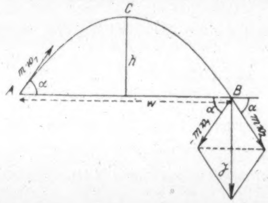


Fig. 2. Impulssatz und Wurfbewegung.

gleicher Höhe liegen, ist nach dem Energiesatz $|\mathfrak{v}_1| = |\mathfrak{v}_2|$. Da ferner J und damit die Resultante von $m\mathfrak{v}_2$ und $-m\mathfrak{v}_1$ vertikal steht, müssen die Winkel von $m\mathfrak{v}_2$ und $m\mathfrak{v}_1$ mit der Horizontalen gleich groß sein. Da dies für alle gleich hoch liegenden Punkte der Wurfbahn gilt, so folgt daraus, daß diese symmetrisch in bezug auf den Kulminationspunkt C verlaufen muß. Für $|J|$ findet man nun, $|\mathfrak{v}_1| = |\mathfrak{v}_2| = v$ gesetzt:

$$J = 2\,mv \sin\alpha\,. \tag{9}$$

Also ergibt sich nach Gleichung (8) und (9) die Wurfzeit

$$\tau = 2\frac{v}{g}\sin\alpha\,. \tag{10}$$

Damit haben wir aber ohne weiteres die Wurfweite w. Da die gleichförmige horizontale Geschwindigkeit $v\cos\alpha$ beträgt, ist

$$w = \tau \cdot v\cos\alpha \tag{11}$$

oder

$$w = \frac{v^2}{g}\sin 2\alpha\,. \tag{12}$$

Die Wurfhöhe h ist der in der Zeit $\tau/2$ zurückgelegte Fallraum, d. h.

$$h = \frac{g}{2}\left(\frac{\tau}{2}\right)^2, \tag{13}$$

oder gemäß Gleichung (10)

$$h = \frac{v^2}{2g}\sin^2\alpha\,. \tag{14}$$

Der Vollständigkeit halber sei auch die Gleichung der Wurfbahn, d. h. $w = f(h)$, abgeleitet.

Offenbar ist die Kurve bestimmt durch den Wert v_0 der Geschwindigkeit im Kulminationspunkt C. Letztere ist aber ohne weiteres gegeben durch die Anfangsbedingungen v und α, nämlich

$$v_0 = v \cos\alpha\,. \tag{15}$$

Durch Division von Gleichung (14) durch (12) findet man

$$h/w = \tfrac{1}{4}\operatorname{tg}\alpha\,. \tag{16}$$

Ferner wird aus Gleichung (14) infolge (15)

$$h = \left(\frac{v_0}{\cos\alpha}\right)^2 \frac{\sin^2\alpha}{2g} = \frac{v_0^2}{2g}\operatorname{tg}^2\alpha\,. \tag{17}$$

Also erhält man durch Elimination von $\operatorname{tg}\alpha$ aus Gleichung (16) und (17)

$$w^2 = \frac{v_0^2}{2g}\cdot 16\,h\,, \tag{18}$$

somit eine Parabel. Die Größe $\frac{v_0^2}{2g}$ hat eine einfache Bedeutung. Es ist die Steighöhe h_0 bei vertikalem Wurf (v_0 = Anfangsgeschwindigkeit).

Der Parameter p der Wurfparabel $y^2 = 2\,px$ ist nach Gleichung (18), da $w/2 = y$ entspricht, $p = 2\,h_0$.

Zum Schlusse sei darauf hingewiesen, daß der Impulserhaltungssatz ebensowenig auf die Wurfbewegung allein wie auf die Kreisbewegung allein angewendet werden kann. Beim Abschuß in A (Fig. 2) erhält die Unterlage (die Erde) einen Gegenimpuls $-m\mathfrak{v}_1$. Da die Masse m aber beim Durchlaufen der Wurfbahn fortwährend ihre Bewegungsgröße sowohl der Größe als der Richtung nach ändert, findet infolge der Kopplung durch das Schwerefeld gleichzeitig eine entsprechende entgegengesetzte Änderung des Bewegungsimpulses der Erde statt. Beim Aufschlagen des Geschosses hat sich letzterer in $-m\mathfrak{v}_2$ geändert, so daß dieser zusammen mit dem des Geschosses (mit $m\mathfrak{v}_2$) wieder den Wert Null ergibt. Die Erde selbst hat dabei während der Wurfbewegung eine Impulsänderung erfahren im Betrage von $-|J| = -2\,mv\sin\alpha$.

Bern, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 5. Oktober 1943)

Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich $10^{h}\,40^{min}$.

Der Wert f der ausgestrahlten Normalfrequenz hat betragen:

$f_1 = 1000\cdot(1+\delta\cdot 10^{-9})$ Hz von $10^{h}\,40^{min}$—$10^{h}\,49^{min}$.

1944	δ	1944	δ
Jan. 1	—	Jan. 16	—
2	—	17	+ 24
3	+ 23	18	+ 26
4	+ 18	19	+ 27
5	+ 26	20	+ 24
6	+ 28	21	+ 34
7	+ 25	22	+ 28
8	+ 18	23	—
9	—	24	+ 27
10	+ 17	25	+ 31
11	+ 28	26	+ 32
12	+ 27	27	+ 33
13	+ 28	28	+ 33
14	+ 27	29	+ 38
15	+ 24	30	—
		31	+ 36

Berlin-Charlottenburg, den 7. Februar 1944.

Physikalisch-Technische Reichsanstalt,
Abteilung II.

Im Auftrage:
A. Scheibe, U. Adelsberger

Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich $10^{h}\,40^{min}$.

Der Wert f der ausgestrahlten Normalfrequenz hat betragen:

$f_1 = 1000\cdot(1+\delta\cdot 10^{-9})$ Hz von $10^{h}\,40^{min}$—$10^{h}\,49^{min}$.

1944	δ	1944	δ
Febr. 1	+ 26	Febr. 16	+ 4
2	+ 30	17	+ 5
3	—[1]	18	+ 2
4	− 1	19	+ 4
5	+ 2	20	—
6	—	21	+ 5
7	0	22	+ 4
8	+ 1	23	+ 7
9	+ 1	24	+ 5
10	+ 2	25	+ 1
11	+ 1	26	+ 7
12	− 4	27	—
13	—	28	− 1
14	+ 5	29	− 1
15	+ 4		

[1]) nicht ausgesendet.

Berlin-Charlottenburg, den 7. März 1944.

Physikalisch-Technische Reichsanstalt,
Abteilung II.

Im Auftrage:
A. Scheibe, U. Adelsberger

BESPRECHUNGEN

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten.

E. G. Steinke, Anleitung und Protokollbuch für ein kleines physikalisches Praktikum. Gr. 8°. VII und 276 S. Mit 132 Abbildungen und zahlreichen vorbereiteten Meßtabellen und graphischen Darstellungen. Dresden und Leipzig 1943. Theodor Steinkopff. Gebunden RM. 11,—.

Das für Mediziner, Pharmazeuten usw. gedachte Buch ist insofern etwas Neuartiges, als es im Rahmen der behandelten Aufgaben gleichzeitig Physiklehrbuch, Anleitung zu den Versuchen und Protokollbuch ist. Unter der Bezeichnung „I., II. usw. Praktikum" werden 26 Sachgebiete der Physik in 52 Einzelaufgaben behandelt. Man erhält aus dem Vorwort den Eindruck, daß in Freiburg i. Br. die Mediziner 2 Semester lang wöchentlich 2 Stunden Praktikum besuchen, so daß jeder einzelne mit allen diesen Aufgaben beschäftigt wird, wobei immer 20—25 Teilnehmer an fünf Arbeitstischen mit fünf gleichen Apparaturen arbeiten. Das Protokollieren wird also den Studenten bequem gemacht, es gibt keine häßlichen Zettelprotokolle, und die nochmalige Durchsicht einer Reinschrift erübrigt sich. Da tauchen aber doch auch Bedenken auf, und die Erfahrung muß über ihre Berechtigung entscheiden: Der Student füllt immer nur Protokolle aus, niemals fertigt er ein solches selbständig an. Wird er das dann in seinem eigenen Fachgebiet schaffen, wie der Verfasser es annimmt? Und nach meinen eigenen Erfahrungen trägt es außerordentlich zur Festigung eines Wissensstoffes bei, wenn man ihn einmal selbst niedergeschrieben hat.

Das Ziel der Ausbildung sieht der Verfasser darin, von der Physik als der Grundlage aller Naturwissenschaften dem Nichtphysiker „das physikalische Rüstzeug für sein späteres Arbeitsgebiet" zu vermitteln. Dazu ist es nicht nötig, daß er jede behandelte Aufgabe später in seinem Beruf „braucht", sondern daß sie ihn „ein wesentliches Stück in dem Verständnis der physikalischen Grundlagen und in der Fähigkeit ihrer praktischen Anwendung weiterbringt". Zur Erreichung dieses Zieles kann das Steinkesche Buch ein gut Teil beitragen, denn die Aufgaben sind zweckmäßig ausgewählt und der Stoff ist unter Weglassung aller nur für Physiker nötigen Feinheiten und Beweise von Formeln außerordentlich klar dargestellt. Trotzdem ist überall der Standpunkt der Hochschulphysik gewahrt, und der Student muß sich bemühen, diesen auch zu erreichen. Gelingt ihm das, so kann er in Physik eine erstklassige Vorbildung für seinen Beruf buchen.

Auf jeden Fall ist hier ein sehr gutes Buch geschrieben worden, dem eine weite Verbreitung gewünscht werden kann.

Möbius

C. Stumpf, Erkenntnislehre. Band II. Gr. 8°. VIII und 501 S. Leipzig 1940. Joh. Ambr. Barth. Geheftet RM. 18,80, geb. RM. 20,80.

Der erste Band dieses nachgelassenen Werkes des Berliner Philosophen und Psychologen wurde vor längerer Zeit in dieser Zeitschrift besprochen. Der zweite Band, dessen Besprechung sich leider aus äußeren Gründen verzögert hat, bringt die dem Naturwissenschaftler wichtigen Kapitel. Nach einer Theorie der Deduktion und der Hypothese werden sehr ausführlich die Grundlagen der Wahrscheinlichkeitsrechnung behandelt. Daß die Wahrscheinlichkeitstheorie hier ein solches Gewicht erhält, liegt daran, daß Stumpf sie als Voraussetzung seiner Theorie der Induktion, also der Erfahrungserkenntnis braucht. Induktive Schlüsse sind nach seiner Erklärung Schlüsse von Tatsachen auf Gesetze oder auf andere Tatsachen, welche mit Wahrscheinlichkeit gezogen werden. Auf diese allgemeinen erkenntnistheoretischen Erörterungen folgen Betrachtungen über die Einzelfragen der Naturphilosophie: die Realität der Außenwelt, den Raum, die Zeit, die Bewegung, die Kausalität. Das Kausalproblem wird ausführlich in zahlreichen Anwendungen betrachtet: in der anorganischen und der organischen Natur, im psychophysischen und psychologischen Bereich; das Ende des Buches ist eine Erörterung über die Willensfreiheit.

Was der Physiker an diesem Werk dankbar empfinden wird, ist das gründliche Eingehen auf die Fragen, die sich aus der Einzelforschung ergeben. Noch als Achtzigjähriger hat der Verfasser sich die Mühe gemacht, die neuesten Fortschritte der Physik kennenzulernen. Der Vorwurf, den man gegen viele über Naturwissenschaft redende Philosophen erheben muß, daß sie den Gegenstand nicht kennen, trifft ihn nicht. Auf der anderen Seite ist er den ebenso häufigen dilettantisch philosophierenden Naturwissenschaftlern durch seine Kenntnis des eigenen Fachs selbstverständlich überlegen. So wird ein philosophisch interessierter Physiker von dem Buch gewiß Anregung und Belehrung mitnehmen. Daß er freilich seinen Thesen schließlich werde zustimmen können, ist nicht zu erwarten. Nach unserem heutigen Empfinden werden die Fragen dort, wo Stumpf sie beantwortet zu haben meint, erst wirklich brennend. Indem wir dankbar die Früchte der Arbeit einer früheren Generation genießen, wissen wir doch, daß wir andere Felder zu beackern haben als sie.

So verficht Stumpf z. B. die ältere, apriorische Begründung der Wahrscheinlichkeitsrechnung mit Argumenten, die uns heute einfach nicht mehr überzeugen, weil wir zu oft erlebt haben, wie ähnliche, einleuchtend klingende Argumentationen neuen Erkenntnissen nicht standhielten. Wenn er gegen die neuere, empirische Auffassung, welche die Wahrscheinlichkeit durch die relative Häufigkeit von Ereignissen definiert, einwendet, man wolle doch den Wahrscheinlichkeitsbegriff gerade auch auf einmalige Ereignisse anwenden, so ist damit das Problem nicht richtig bezeichnet: entweder können diese einmaligen Ereignisse in irgendeinem wenigstens grundsätzlich prüfbaren Sinne als Glieder eines „Kollektivs" aufgefaßt werden, dann ist die Forderung der empirischen Definition erfüllt; oder sie sind schlechthin einmalig, dann wird man auf sie in der Tat einen mathematischen Wahrscheinlichkeitsbegriff nicht sinnvoll anwenden können. Ein Beispiel für die gerade philosophisch fragwürdige Rolle, welche der Wahrscheinlichkeitsbegriff in solchen ihrer Natur nach einmaligen Fällen spielt, ist seine Anwendung auf das Problem der Realität

der Außenwelt, die Stumpf versucht. Er hält die Realität der Außenwelt für eine Hypothese, die zwar nicht sicher beweisbar, aber durch die Übereinstimmung der zahllosen auf ihr aufgebauten empirischen Folgerungen eminent wahrscheinlich sei! Wird hierbei nicht übersehen, daß es sich hier nicht um ein Problem der Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit eines Satzes, sondern um das Problem des Sinnes dieses Satzes handelt; also nicht darum, welche Argumente dafür sprechen, daß die Außenwelt real ist, sondern darum, welchen Sinn man in dieser Frage überhaupt mit dem Ausdruck „real" verbinden kann? Mit Wahrscheinlichkeit wird man doch wohl nur über die Realität einzelner Objekte urteilen können, nachdem man an Hand anderer Objekte darüber überein gekommen ist, was man real nennen will.

Das stärkste Argument, das Stumpf für seine Auffassung vorbringt, scheint mir in der Bemerkung zu liegen, daß man den Begriff der Wahrscheinlichkeit schon besitzen muß, wenn man eine klare Theorie der induktiven Urteile, also der empirischen Erkenntnis aufbauen will, und daß es daher ein Zirkel wäre, den Wahrscheinlichkeitsbegriff selbst auf empirische Erkenntnisse zu stützen. Doch scheint mir dieses Argument zwar die Selbstsicherheit der Empiristen mit Recht zu erschüttern, ohne aber unsern Glauben an die apriorische Begründung stärken zu können. Ist nicht in Wirklichkeit dieser Zirkel ein Bestandteil unseres gesamten Erkenntnisverfahrens, da wir nie eine Einzelheit von vorneherein mit voller Genauigkeit wissen, sondern stets nur im Wechselspiel vorweg gegebener Begriffe und empirischer Nachprüfungen allmählich den Begriffen einen immer schärfer umrissenen Anwendungsbereich geben können?

C. F. v. Weizsäcker

Taschenbuch der angewandten Geophysik. Herausgegeben von H. Reich und R. v. Zwerger. Bearbeitet von F. Hallenbach, J. N. Hummel, H. Israel, W. Lutz, A. Ramspeck, H. Reich, M. Rössiger, H.-J. Schoene, K. Sellien, G. Tuchel und R. v. Zwerger. Gr.-8°. XII und 407 Seiten. Mit 147 Figuren und 8 Tafeln. Leipzig 1943. Akademische Verlagsgesellschaft Becker und Erler. Geb. RM. 38,—.

Obwohl das vorliegende Taschenbuch sich vornehmlich an den praktisch arbeitenden Geophysiker und Geologen wendet, findet auch der Physiker hier ein reichhaltiges Tabellenmaterial für die verschiedenen physikalischen Gesteinskonstanten (Dichte, Wichte, Porosität, elastische, magnetische und radioaktive Eigenschaften, Wärmeleitfähigkeit), die sonst nur schwer zugänglich sind. In den Beiträgen Schweremessungen, seismische, magnetische, elektrische, radioaktive und Temperaturmessungen werden in breiter Form die praktische Handhabung und die entsprechenden Unterlagen für eine Deutung der entsprechenden Verfahren der angewandten Geophysik gegeben. Der Physiker kann, wenn auch in stark zweckgebundener Darstellung, alle Hinweise zur experimentellen Ermittlung der Gesteinskonstanten an der Lagerstätte selbst in diesem Taschenbuch nachschlagen.

Der Inhalt des Buches und seine vorzügliche Ausstattung durch den Verlag stellen eine wertvolle Bereicherung des geophysikalischen Schrifttums dar.

O. Meißer

R. Kieffer und W. Hotop, Pulvermetallurgie und Sinter-Werkstoffe. (Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen; herausgegeben von W. Köster.) Gr.-8°. IX und 403 Seiten. Mit 244 Abbildungen. Berlin 1943. Springer-Verlag. Brosch. RM. 27,—, geb. RM. 28,20.

Die Herstellung von metallischen Körpern durch Sintern ohne Schmelzen oder zum mindesten ohne vollständiges Schmelzen hat seit der Einführung der schwer schmelzbaren Metalle in der Glühlampentechnik ständig an Bedeutung gewonnen. Heute lassen sich bereits andere wichtige Anwendungsgebiete derartiger Metallkörper nennen, an erster Stelle das Hartmetall, an zweiter Kontaktstoffe und Lagerstoffe. Schon diese Anwendungsgebiete rechtfertigen eine systematische ausführliche Behandlung der Pulvermetallurgie der Metalle und Legierungen. Darüber hinaus haben sich in Deutschland manche neue Anwendungsgebiete ergeben, und insbesondere in den USA. sind seit Jahren lebhafte, aber zum Teil etwas unklare Bestrebungen im Gange, auch für Metalle und Legierungen, die sich aus dem Schmelzfluß ohne Schwierigkeiten gewinnen lassen, die Herstellung auf dem Preß- und Sinterwege der Pulvergemische einzuführen, Bestrebungen, denen von mancher Seite eine große Zukunft prophezeit wird.

Die vorliegende systematische Behandlung des Gegenstandes aus der Feder zweier auf dem Gebiete führender Fachleute gibt in einer Darstellung, die zu einem großen Teil auf eigenen Erfahrungen fußt, wohl alles Wesentliche, was über die Pulvermetallurgie der Metalle heute bekannt ist. Der grundsätzliche Gehalt der bisherigen Untersuchungen ist verhältnismäßig bescheiden; es handelt sich meistens um Anwendung von bekannten und leicht übersehbaren Grunderscheinungen, die sich praktisch allerdings im einzelnen in einer nur empirisch feststellbaren Weise auswirken. So liegt auch der Schwerpunkt des vorliegenden Buches nicht in grundsätzlichen Erörterungen, sondern in der Mitteilung von Erfahrungsmaterial. Von der größten Wichtigkeit sind oft technische Einzelheiten, die in der Darstellung nicht unterdrückt werden.

Inhaltsübersicht: 1. Einführung. Ausgangsstoffe. Arbeitsverfahren der Pulvermetallurgie. 2. Die wissenschaftlichen Grundlagen der Pulvermetallurgie mit besonderer Berücksichtigung der Eigenschaften von Sinterkörpern. 3. (Einzelne) gesinterte Metalle und Legierungen. 4. Die Sinter-Werkstoffe der Technik.

Das vorliegende Werk wird ein selbstverständlicher und unentbehrlicher Führer bei jeder eingehenderen Beschäftigung mit Sintermetallen sein.

G. Masing

H. A. Stuart, Kurzes Lehrbuch der Physik. Gr.-8°. VII und 269 Seiten. Mit 378 Abbildungen. Berlin 1942. Springer-Verlag. Broschiert RM. 9,60.

Mit der Herausgabe dieses Lehrbuches macht der Verfasser den dankenswerten Versuch, „eine die Vorlesung ergänzende elementare und möglichst anschauliche Einführung in die Grundbegriffe und Vorstellungen der Physik" für alle diejenigen zu schaffen, die Physik als Nebenfach studieren. Mit Rücksichtnahme darauf, daß Ingenieure in Mechanik von anderer Seite gründlich ausgebildet werden,

sind Mechanik und Akustik möglichst knapp gefaßt zugunsten einer etwas ausführlicheren Behandlung der für Chemiker und Mediziner besonders wichtigen Elektrizitätslehre und Optik. Sonst halten sich Einteilung und Auswahl des Stoffes innerhalb des für einführende Vorlesungen üblichen Rahmens. Bei knapper, klarer Darstellung, guter Ausstattung mit zahlreichen Abbildungen sowie unter Berücksichtigung moderner Vorstellungen und Anwendungen bringt das Buch trotz des geringen Umfanges erstaunlich viel.

Bei dem augenblicklichen Bedürfnis nach einer solchen Darstellung wird dem Buch sicher ein großer Erfolg beschieden sein. Es mögen daher einige Hinweise auf Stellen erlaubt sein, die dem Referenten verbesserungsbedürftig erscheinen und die unter Wahrung des Grundcharakters des Buches in späteren Auflagen leicht abzuändern sind. Zunächst zur Einteilung des Stoffes: Einige Gebiete, die der Verfasser selbst bearbeitet hat, sind umfangmäßig vielleicht zu stark in den Vordergrund gerückt. So etwa der Ramaneffekt (Umfang 1 Seite gegen 5 Seiten für die gesamte Akustik) oder die Molekülmodelle des Verfassers (Seite 40 und 41), die doch nur der Veranschaulichung chemischer Valenzformeln, nicht aber tieferem Verständnis oder gar neuem Erkenntnisgewinn dienen können. Zu Abbildung 68 (Nahordnung in Modellflüssigkeiten) fehlt eine kurze Bemerkung darüber, wie die drei Fälle modellmäßig realisiert sind; Begriffe wie Dipolfelder und Quadrupolfelder sind für den Anfänger an dieser Stelle verfrüht. — In begrifflicher Hinsicht dürfte aus didaktischen Gründen an zahlreichen Stellen mehr Exaktheit angestrebt werden. So ist die Definition von Begriffen öfter mit der Festlegung spezieller Einheiten verwechselt (z. B. spezifischer Widerstand, S. 128). Sätze wie „Die Geschwindigkeit ist wieder eine abgeleitete Einheit" (S. 6) oder „Um die Spannung auf einem Leiter zu erhöhen . . ." (S. 122) müssen richtig gestellt werden. Zwischen den Begriffen Spannung und Potential ist an einigen Stellen nicht klar unterschieden. — Sachlich unrichtig ist die Behauptung, das unter vermindertem Druck siedende Helium werde fest. E. Saur (Erlangen)

H. Haalck, Der Gesteinsmagnetismus. Seine Beziehungen zu den Erscheinungen des Ferromagnetismus und zum Erdmagnetischen Feld. Gr.-8°. VII und 90 Seiten. Mit 19 Abbildungen. Leipzig 1942. Akademische Verlagsgesellschaft Becker und Erler. Geb. RM. 9,—.

In leichtverständlicher Form hat der Verfasser alles bisher Bekannte über den Gesteinsmagnetismus zusammengestellt und versucht, das an und für sich unzureichende experimentelle Tatsachenmaterial einheitlich zu deuten. Der Träger des Gesteinsmagnetismus ist vornehmlich der Magnetit. Der Wert dieser Arbeit liegt in der neuzeitlichen Zusammenstellung des geophysikalischen Materials und dem zwingenden Nachweis, auf physikalischer Basis neues experimentelles Tatsachenmaterial beizubringen.

O. Meißer

NACHRICHTEN

Dozenturen: An der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. Hans Richter für Elektronenoptik, an der Technischen Hochschule München Dr. Hartmut Lagally für anorganische und analytische Chemie, an der Universität Halle Fräulein Dr. Margot Göhring für Chemie, an der Technischen Hochschule Stuttgart der wissenschaftliche Mitarbeiter im Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung daselbst Dr. Hans Richter für Elektronenoptik, an der Universität Wien Dr. Johann Breitenbach für physikalische Chemie.

Ernannt: Der Dozent für Physik an der Universität Jena Dr. Heinz Raether zum außerplanmäßigen Professor daselbst, der Wissenschaftliche Rat an der Hamburger Sternwarte Dr. Willy Kruse zum Professor daselbst, der Dozent für Physik an der Universität Freiburg i. Br. Dr. Kurt Sommermeyer zum außerplanmäßigen Professor daselbst, Dr. E. Voss zum Wissenschaftlichen Assistenten am Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Kiel, der ordentliche Professor der Mathematik an der Universität Leipzig Dr. Eberhard Hopf in gleicher Eigenschaft an der Universität München, der außerplanmäßige Professor an der Bergakademie Clausthal Dr. Martin Linhard zum ordentlichen Professor der Chemie ebenda, der Dozent für Chemische Technologie der Öle und Fette an der Technischen Hochschule München Dr. Ing. Erich Kadmar zum außerplanmäßigen Professor ebenda, der verstorbene Leiter des Reichsinstitutes für Erdölforschung und Dozent an der Technischen Hochschule Hannover Dr. Maximilian Marder nachträglich zum ord. Professor daselbst, der außerordentliche Professor an der Universität Freiburg i. Br. Dr. Werner Fischer vertretungsweise zum ordentlichen Professor für anorganische Chemie an der Technischen Hochschule Hannover, der Dozent für Hochfrequenztechnik und Akustik an der Technischen Hochschule Hannover Dr. Oskar Vierling zum außerplanmäßigen Professor daselbst, der Dozent für Experimentalphysik an der Universität Freiburg i. Br. Dr. Ernst Plötze zum außerplanmäßigen Professor daselbst, Dr.-Ing. Erich Schwarz zum ordentlichen Professor für allgemeine Chemie und Hüttenchemie an der Montanistischen Hochschule Leoben.

Gestorben: Der Marinemeteorologe und Universitätsassistent am Institut für Meereskunde in Berlin Regierungsrat Dr. Rudolf Schottenloher (im Norden gefallen), der frühere ordentliche Professor der Experimentalphysik an der Universität Köln Dr. Richard Rinkel, der Assistent am Chemischen Universitätsinstitut in Greifswald Dr. Günther Janell (im Lazarett in Lille), der Hauptschriftleiter der Zeitschrift „Die Umschau" Professor Dr. Rudolf Loeser in Frankfurt a. M. (durch Terrorangriff), der frühere ordentliche Professor für physiologische Chemie an der Universität Erlangen Dr. Oscar Schulz.

Zur Veröffentlichung in den nächsten Heften der Physikalischen Zeitschrift wurden angenommen:

A. Budó und I. Kovács, Über die Λ-Verdopplung der $^4\Pi$-Terme. (8 Spalten, 1 Figur.) Eingegangen am 12. November 1943.

Zusammenfassung

Die van Vlecksche Theorie der Λ-Verdopplung wird auf die $^4\Pi$-Terme von zweiatomigen Molekülen ausgedehnt. Nach den abgeleiteten Formeln sind, wenn der $^4\Pi$-Term dem Hundschen Falle a) nahesteht, die Aufspaltungen bei den Komponenten $^4\Pi_{1/2}$ und $^4\Pi_{-1/2}$ von gleicher Größenordnung und wachsen mit J linear an, während sie bei den $^4\Pi_{3/2}$- und $^4\Pi_{5/2}$-Komponenten sehr klein sind. Im Hundschen Falle b) zeigen alle vier Komponenten gleiche, mit $K(K+1)$ proportionale Aufspaltung. Die Formeln für den intermediären Kopplungsfall werden mit den Messungen von Nevin am $^4\Pi$-Terme von O_2^+ verglichen; es wird eine befriedigende Übereinstimmung gefunden.

B. v. Borries und E. Ruska, Neue Beiträge zur Entwicklungsgeschichte der Elektronenmikroskopie und der Übermikroskopie. (14 Spalten, 3 Figuren.) Eingegangen am 12. Dezember 1943.

H. Hermann, Die aerodynamische Wärmekraftmaschine. ($2^1/_2$ Spalten, 1 Figur.) Eingegangen am 1. Januar 1944.

M. Lang, Physik und Regelungstechnik. (51 Spalten, 22 Figuren.) Eingegangen am 20. Januar 1944.

R. Pyrkosch, Neuere Ergebnisse der Höhenstrahlforschung. (48 Spalten.) Eingegangen am 1. Februar 1944.

F. Rehbein, Untersetzer für den Betrieb von mechanischen Zählwerken. (11 Spalten, 9 Figuren.) Eingegangen am 4. Februar 1944.

Zusammenfassung

Aufbau und Wirkungsweise eines Elektronenröhrenuntersetzers nach Forsman werden in allen Einzelheiten untersucht; insbesondere die für exaktes Arbeiten wichtige Größe der Gittervorspannungen und der Kapazität des Anoden-Gitter-Kopplungsgliedes. Als Beispiel wird das Auflösungsvermögen mit 25 mm Radiojod für 1 : 1- und 1 : 16-Registrierung ermittelt. Die Schaltskizze eines kompletten Gerätes für 1 : 1- und 1 : 2- bis 1 : 16-Registrierung wird angegeben, das Gerät arbeitet ohne Zählverluste bis zu einigen 10^4 Teilchen pro Minute.

R. Jaeger, Die Bleiäquivalenz von Indium und Zinn gegenüber Röntgenstrahlen und *Ra-C-γ*-Strahlung. (5 Spalten, 2 Figuren.) Eingegangen am 7. Februar 1944.

Zusammenfassung

An einer Reihe von Filtern aus Indium ($Z = 49$, $A = 114{,}8$, $\varrho = 7{,}2_2$) wurde zwischen den effektiven Wellenlängen von rund 0,1 und 1 Å die Bleiäquivalenz auf ionometrischem Wege bestimmt. Die zum Vergleich gemessenen Werte von Zinn liegen, wie zu erwarten war, sehr nahe bei denen des Indiums. Für die *Ra-C-γ*-Strahlung wurde ein Wert nach Angaben verschiedener Beobachter eingesetzt.

Aus den Beobachtungsergebnissen ist zu entnehmen, daß man im Gebiet der Diagnostikstrahlung mit einem Wert von rund 70 Proz. rechnen kann, d. h. daß 1 mm *In* bzw. *Sn* 0,7 mm *Pb* entspricht. Der Höchstwert beträgt 85 Proz. Der Verlauf der gemessenen Kurve ist aus der Lage der Absorptionskanten und der Übereinstimmung der μ-Werte von *In* und *Pb* bzw. *Sn* und *Pb* in dem Wellenlängenbereich zwischen den *K*-Kanten der genannten Metalle zu verstehen. Um das Absinken der Bleiäquivalenz nach längeren Wellen auszugleichen, ließe sich ein Zusatz von Zink verwenden, dessen Bleiäquivalenz in Abhängigkeit von der Strahlenhärte ebenfalls gemessen wurde.

Nimmt man als Dichte des Indiums $7{,}2_2$ an, so würde sich bei einer Bleiäquivalenz von 70 Proz. das Gewichtsverhältnis von Indium zu Blei bei äquivalenten Absorberdicken in dem genannten Spektralbereich zu rund 0,9 ergeben, was einer Gewichtsersparnis von etwa 10 Proz. entspricht. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei Zinn.

E. Zehender und A. Kochendörfer, Bestimmung der Mosaikstruktur unverformter Metalle aus der Breite der Röntgenlinien. (31 Spalten, 13 Figuren.) Eingegangen am 21. Februar 1944.

W. Kliefoth, Über den Einfluß der Umstimmung des Auges auf die Wirkung von Filtern. (28 Spalten, 13 Figuren.) Eingegangen am 26. Februar 1944.

Zusammenfassung

Es wird der Einfluß der Umstimmung des Auges bei Betrachtung des 24teiligen Ostwaldschen Farbkreises *ia* durch die Filtergläser Neophan und Umbral untersucht. Ohne Berücksichtigung der Umstimmung zeigt der durch Neophan betrachtete, im Farbdreieck dargestellte Farbkreis eine Dehnung, bei Betrachtung durch Umbral eine Translation. Durch die Umstimmung wird die Verschiebung beim Umbral wieder rückgängig gemacht, nicht aber beim Neophan. Die durch beide Filter bewirkten Farb-

tonänderungen sind nicht erheblich. Um Aussagen über die Sättigungsänderungen zu erhalten, die auch mit dem physiologischen Eindruck übereinstimmen, wurde eine andere Definition der Sättigung gegeben. Die Filter ändern nicht nur die Sättigung der betrachteten Körperfarbe, sondern auch ihren Farbton. Mit der Empfindung bleibt man aber nur im Einklang, wenn man Sättigungen von Farbpunkten vergleicht, die definitionsgemäß den gleichen Farbton haben. Deshalb wird die Sättigung auf einen ideellen Farbpunkt bezogen, der auf der Kurve des Ostwaldschen Farbkreises liegt, wenn man den durch die 24 Farbpunkte gelegten Linienzug als geschlossene Kurve ansieht, d. h. wenn es unendlich viele Ostwaldsche Farbtäfelchen gäbe. Durch diese Darstellung wird deutlich, daß die Wirkung des Neophans vorwiegend auf einer Steigerung der Sättigung des Farbtones beruht, im Gegensatz zum Umbral, bei dem nach der Umstimmung des Auges nur eine geringe Sättigungsänderung übrig bleibt.

Es wird gezeigt, daß Noteboom und Ströble von vorliegenden Ergebnissen abweichende erhalten, weil sie die Sättigungen nicht auf den gleichen Farbton beziehen. Zum Schluß sind die Ergebnisse anstatt im Helmholtz-Königschen Farbendreieck in der empfindungsgemäß abgestuften Farbtafel von McAdam wiedergegeben.

R. Seeliger, Bemerkungen zur Extremaltheorie des Kathodenfalls. (10 Spalten.) Eingegangen am 22. März 1944.

Zusammenfassung

Es werden systematisch die verschiedenen Möglichkeiten, Extremalforderungen in der Theorie des Kathodenfalls zu verwenden, durchdiskutiert und allgemeine Gesichtspunkte für ihre Formulierung entwickelt. Dabei kommt es wesentlich darauf an, die Nebenbedingungen exakt festzulegen, wobei sich zwei Gruppen von Extremalforderungen ergeben. Man kann nämlich entweder unter sonst denselben Verhältnissen verschiedene Formen von Feldverteilungen miteinander vergleichen und so die „richtige" aussieben, oder man kann aus der kontinuierlichen Reihe der wirklichen Entladungsformen eine bestimmte (mit normalem Kathodenfall) auszeichnen. Die Betrachtung des sogenannten inversen Problems der Variationsrechnung führt grundsätzlich zu der Möglichkeit, für die erstere Gruppe formal stets sogar beliebig viele integrale Extremalforderungen zu formulieren. Bei der zweiten Gruppe hingegen handelt es sich überhaupt nicht um Variationsprobleme im eigentlichen Sinn, sondern um Extremalaufgaben gewöhnlicher Art.

R. Gambarana und R. Seeliger, Über die Getterung von Edelgasen. (4 Spalten, 2 Figuren.) Eingegangen am 22. März 1944.

Zusammenfassung

Veranlaßt durch eine Bemerkung von Rompe über Gasaufzehrung in der Tellurentladung wurde untersucht, ob Neon durch Tellur- und Selendampf gegettert wird. Es zeigte sich, daß ohne Entladung durch bloßes Verdampfen und Kondensieren dieser Substanzen das Gas nicht in nachweisbarer Menge gebunden wird. Nur durch Kondensation während einer Entladung können kleine Gasmengen gebunden werden.

E. Kappler, Eine Bestimmung des Elastizitätsmoduls aus dem Eindringversuch. (5 Spalten, 3 Figuren.) Eingegangen am 25. März 1944.

Zusammenfassung

Mißt man beim Eindringversuch, z. B. beim Brinell-Versuch, außer der Fläche des plastischen Eindrucks noch den elastischen Anteil der Eindringtiefe, so läßt sich der Elastizitätsmodul des Werkstoffes ermitteln.

Die Methode liefert also an einer bestimmten Stelle des Werkstoffes durch eine Messung zwei Eigenschaften, nämlich Härte und *E*-Modul. Sie dürfte zum Studium von metallkundlichen Fragen geeignet sein. Es werden Messungen mitgeteilt, wobei zwei rechtwinklig gekreuzte zylindrische Drähte gegeneinandergedrückt werden.

H. Schüler und A. Woeldike, Ein weiterer Beitrag zur unterschiedlichen Anregung von Molekülen durch Licht und Elektronenstoß durch die Beobachtung eines Emissionsspektrums des NO_2. ($5^1/_2$ Spalten, 3 Figuren.) Eingegangen am 24. März 1944.

Zusammenfassung

Aufnahmen der Emissionsspektren von NO_2, Nitrobenzol ($C_6H_5NO_2$) und Nitrotoluol ($CH_3C_6H_4NO_2$) mit einer früher beschriebenen Entladungsröhre zeigen ein für alle drei Substanzen identisches Spektrum im grünroten Spektralbereich. Es handelt sich um das Emissionsspektrum des NO_2, das beim Nitrobenzol und Nitrotoluol durch Zerfall im angeregten Zustand entsteht. Der Vergleich dieses Spektrums mit der bekannten Absorption des NO_2 zeigt, daß hier ein besonders klarer Fall der unterschiedlichen Anregung eines Moleküls durch Licht und durch Elektronenstoß vorliegt, denn das Emissionsspektrum stellt ein ausgesprochen kontinuierliches Spektrum mit einer Andeutung von Banden im Kontinuum dar, während in der Absorption in der gleichen Spektralgegend ein ganz charakteristisches Bandenspektrum beobachtet wird, dessen Banden in der Emission nicht auftreten.

F. Löhle, Über die Lichtzerstreuung im Nebel. (13 Spalten, 5 Figuren.) Eingegangen am 7. Mai 1944.

Zusammenfassung

An Hand von Messungen der Aufhellung schwarzer Ziele im Nebel wird die Gültigkeit der Bouguerschen Luftlichtformel nachgewiesen.

P. Jordan, Über die Entstehung der Sterne I. (20 Spalten.) Eingegangen am 1. April 1944.

Zusammenfassung

Nachdem Unsöld begründet hat, daß eine Supernovaexplosion nicht als Zustandsänderung eines schon vorhandenen, sondern als Entstehung eines neuen Sternes aufzufassen sei, werden ältere Überlegungen des Verfassers zur Kosmologie und Sternentstehung näher ausgeführt. Die Methode der Untersuchung besteht darin, daß die großen dimensionslosen Naturkonstanten als Funktionen des als Vielfaches von $c = l/c$ (mit $l = 2 \cdot 10^{-13}$ cm) gemessenen Weltalters γ angesehen werden. (Zur Zeit $\gamma \cong 10^{40}$.) Unter Wahrung des Energieprinzips entsteht ein Stern mit der Masse $\approx \gamma^{3/2} \cdot m_H$ und ungefährer Kerndichte, also einem Radius $\approx \gamma^{1/2}\, l$, durch einen quantenphysikalischen Elementarprozeß, in welchem gleichzeitig $\approx \gamma^{3/2}$ Elementarteilchen neu entstehen. Die Möglichkeit, hieraus auch die Höhenstrahlung zu verstehen, wird erörtert.

P. Jordan, Über die Entstehung der Sterne II. (24 Spalten, 1 Figur.) Eingegangen am 26. April 1944.

Zusammenfassung

Bei Zugrundelegung der in I entwickelten Vorstellungen wird die Gesamtheit der empirischen Tatsachen betreffs der verschiedenen Arten veränderlicher Sterne mindestens qualitativ verständlich, wenn man zusätzlich ein gewisses Postulat einführt – bzw. als durch die astrophysikalische Erfahrung unmittelbar begründet anerkennt –, welches sich auf das thermodynamische Verhalten dichter Materie (Kerndichte) bezieht. Dabei werden insbesondere die Cepheiden gedeutet als Gaskugeln mit einem kleinen pulsierenden Zentralkörper von Kerndichte. Außer der Beseitigung der bekannten ungelösten Schwierigkeiten der Cepheidentheorie ergibt sich eine Aufklärung der bisher ganz unverständlichen Einzelbefunde Guthnicks. Das erwähnte Postulat ergibt sich als Folgerung, wenn man die Hauptsätze der Thermodynamik durch ein weiteres Prinzip ergänzt, welches einen Einfluß der Elementarlänge auf die Thermodynamik hoher Temperaturen zum Ausdruck bringt, ähnlich, wie der Nernstsche Wärmesatz den Einfluß des Wirkungsquantums auf die Thermodynamik tiefer Temperaturen kennzeichnet.

P. Brauer und J. Häckl, Über wellenlängenunabhängige Strahlungsmessungen mit Photozellen. (6 Spalten, 4 Figuren.) Eingegangen am 8. April 1944.

Zusammenfassung

Ein einfaches Verfahren, eine Thermosäule in gewissen durch Alkaliphotozellen erreichbaren Spektralgebieten zu ersetzen durch Photozellen mit vorgesetzten Spektralfiltern wird angegeben. Da das Verfahren außerordentlich viel empfindlicher ist als thermoelektrische Meßverfahren, macht es insbesondere Strahlen geringer Leuchtdichte (z. B. nachleuchtende Phosphore) der Messung zugänglich.

W. Riezler, Radioaktives Natrium mit der Masse 25. (2 Spalten, 3 Figuren.) Eingegangen am 8. April 1944.

F. G. Houtermans, Über eine halbempirische Beziehung zwischen der Ergiebigkeit einer Neutronenquelle und der maximal erreichbaren Dichte langsamer Neutronen in einem wasserstoffhaltigen Medium. (16 Spalten, 3 Figuren.) Eingegangen am 18. Juni 1944.

Zusammenfassung

Als „Durchschnittsvolumen" einer Neutronenquelle wird definiert das Verhältnis des Volumintegrals der Dichte langsamer Neutronen in einem unendlich ausgedehnten Bremsmedium zur maximalen Neutronendichte, die im Zentrum der Quelle herrscht. Für isotrope Neutronenquellen wird ein zugehöriger „Durchschnittsradius" definiert, der ein Maß für die Ausdehnung der Diffusionswolke langsamer Neutronen ist. Unter der Annahme, daß alle Neutronen bis zur Erreichung langsamer Energie im Mittel den gleichen Weg im Bremsmedium zurücklegen, und die Quelle selbst keine Senke langsamer Neutronen darstellt, wird eine Beziehung abgeleitet, derzufolge für kugelförmige Quellen die reziproke dritte Wurzel aus der maximalen Neutronendichte, und daher der erzielbaren Maximalaktivität eines Indikators für langsame Neutronen, eine lineare Funktion des geometrischen Radius der Quelle wird. Der „Durchschnittsradius" der Quelle ergibt sich als einfache Summe des geometrischen Radius der Quelle und einer für das Bremsmedium, die Energie der Primärneutronen und die Endenergie charakteristischen Konstante R_0 von der Dimension einer Länge, die als „Durchschnittsradius" einer geometrisch unendlich kleinen Quelle bezeichnet werden kann. Die genannte Beziehung wird für eine $(Ra\alpha + Be)$-Quelle mit In-Resonanzneutronen und thermischen Neutronen geprüft und in dem untersuchten Bereich in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment gefunden. Für die $(Ra\alpha + Be)$-Quelle in Wasser wird $R_0 = 10{,}43 \pm 0{,}4$ cm für thermische, und $R_0 = 8{,}47 \pm 0{,}3$ cm für In-Resonanzneutronen gefunden, in guter Übereinstimmung mit den Werten, die aus den Meßkurven anderer Autoren folgen. Für Photoneutronenquellen ergibt sich 5,9 cm für thermische Neutronen in Wasser. Bei Photoneutronenquellen gibt es eine optimale Schichtdicke, wenn es auf Erreichung maximaler Neutronendichte ankommt. Diese wird für $(Ra\alpha + Be)$ für verschiedene Radien des Präparates berechnet. In anderen Bremsmedien ist R_0 mit dem von Frisch, v. Halban und Koch für einige Medien bestimmten Faktor F_x zu multiplizieren. Zum Schluß werden Prinzipien angegeben, die zu beachten sind, wenn Quellen verschiedener Anfangsenergie durch einfachen Vergleich von Aktivitäten verglichen werden sollen, und es wird auf die Möglichkeiten der Bestimmung von Neutronenergiebigkeiten von Quellen durch einfache Aktivitätsmessung in einem Hohlraum hingewiesen.

Verantwortlicher Schriftleiter: i. V. Dr. Ludwig Bewilogua, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig. — Druck: Bibliographisches Institut AG. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 4. — Printed in Germany